

## Molekulska spektroskopija

Molekulska spektroskopija proučava promene energijskih stanja molekula koje nastaju pri njihovoj interakciji sa elektromagnetnim zračenjem usled pojave apsorpcije, emisije ili rasejanja.

Svaki molekul ima karakterističan sistem energijskih nivoa (stanja) koji zavisi od njegovog sastava i strukture (broja jezgara, njihovog naelektrisanja i mase, broja elektrona i relativnog položaja svih čestica u molekulu). To znači da svaki molekul ima sebi svojstveni spektar, koji daje informacije o sastavu, strukturi i energijskim nivoima molekula.

Molekulska spektroskopija je moćno sredstvo za razotkrivanje molekulske strukture i molekulskih energijskih nivoa.

Analizom rotacionih spektara dolazi se do informacija o momentima inercije, međuatomskim rastojanjima (dužinama veza) i uglovima između veza.

Vibracioni spektri daju podatke o fundamentalnim vibracionim frekvencijama i konstanti sile.

Elektronski spektri daju energije elektronskih nivoa i enerije disocijacije.

### Prikazivanje spektara

**Emisioni i ramanski** spektri prikazuju se kao relativan intenzitet emitovanog odnosno rasejanog zračenja u funkciji talasne dužine:

$$I_{\text{rel}} = f(\lambda)$$

**Apsorpcioni** spektri prikazuju se kao **transparencija T** ili **apsorbancija A** u funkciji talasne dužine (ili frekvencije, talasnog broja).

$$T = \frac{I}{I_0}$$

I je intenzitet propuštenog zračenja, a  $I_0$  intenzitet upadnog zračenja.

Transparencija se izražava u %, od 0 -100 %

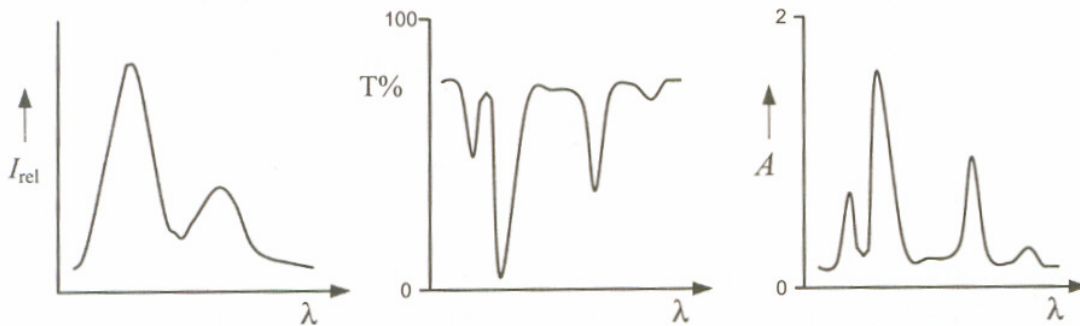
Apsorbancija se definiše kao

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I}$$

Apsorpcioni spektri u vidljivoj (VID) iultraljubičastoj (ULJ) oblasti često se prikazuju preko **molarne apsorptivnosti  $\epsilon$**  u funkciji talasne dužine. Molarna apsorptivnost definisana je **Berovim zakonom** kao:

$$\epsilon = \frac{A}{bc} \quad (=) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

b je debljina apsorbujućeg sloja u cm, c je koncentracija u mol dm<sup>-3</sup>.



Slika 1. a) Emisioni spektar, b) i c) apsorpcioni spektri.

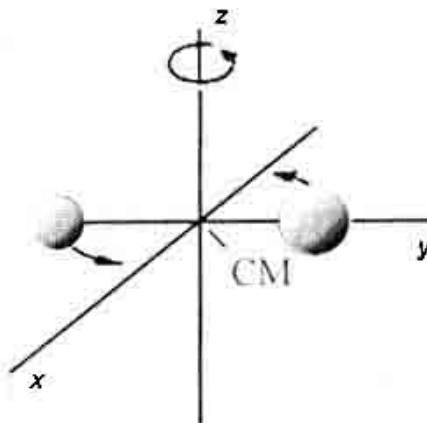
Molekulski spektri su znatno složeniji od atomskih. Podsetimo se da atomski spektri nastaju prelazima valentnih elektrona između kvantnih stanja atoma koja su određena njihovom elektronskom konfiguracijom. Sastoje se od niza diskretnih linija karakterističnih talasnih dužina i javljaju se u intervalu od oko 200 do 1000 nm.

Atomi poseduju, pored elektronskog kretanja još samo translaciju kao vid kretanja. Međutim, molekuli poseduju, pored **elektronskih kretanja** još tri vrste kretanja: **translaciju, rotaciju i vibraciju**.

**Translacija** je kretanje atoma ili molekula kao celine kroz prostor, duž prave linije (duž x, y ili z ose), sve do sudara sa drugim molekulom. Translacija može da se opiše kao kretanje centra mase molekula duž x, y ili z koordinate. Stoga molekul ima tri stepena slobode translacije. Energija ovog kretanja je kvantirana ako se posmatra mikroskopska zapremina (potencijalna jama), međutim, u zapremini makroskopskih dimenzija energija translacije nije kvantirana, menja se na proizvoljan način, zavisi samo od temperature i ne predstavlja unutrašnje (kvantirano) kretanje molekula (ni atoma). Stoga translacija nije od značaja za pojavu molekulskog spektra.

**Rotacija** je obrtanje molekula kao celine oko osa koje prolaze kroz njegov centar mase.

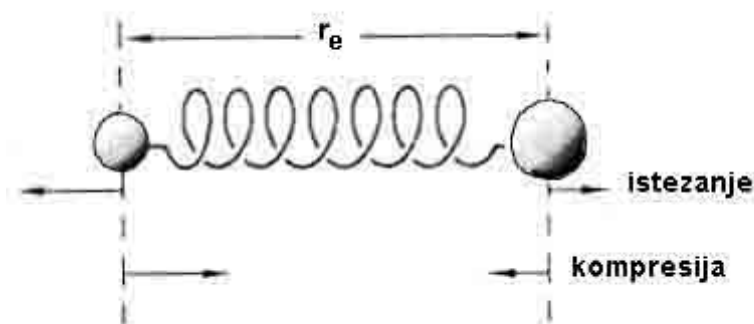
Ovo kretanje je najjednostavnije kod dvoatomskih molekula kod kojih se svodi na **obrtanje molekula kao celine oko ose koja prolazi kroz centar mase (CM) i normalna je na pravac veze** (Slika 2) Kod višeatomskih molekula postoji više osa oko kojih može da se odvija rotacija, te je rotaciono kretanje složenije. Prema zakonima kvantne mehanike molekul-rotator može da rotira samo određenim brzinama i samim tim da ima **samo određene vrednosti rotacione energije**, pa je rotacija molekula kao celine **unutrašnje, kvantirano kretanje** molekula.



Slika 2. Rotacija dvoatomskog molekula.

**Vibracija** je kretanje pri kome se **ravnotežni položaj jezgara u molekulu periodično menja**.

Kod dvoatomskog molekula (Slika 3) vibracija molekula znači periodično udaljavanje i približavanje jezgara u odnosu na njihov **ravnotežni položaj ( $r_e$ )** duž linije veze. Ukoliko je veza jača i mase atoma veće, veličina udaljavanja od ravnotežnog položaja je manja, tj. amplituda vibracije je manja (i obrnuto). Vibraciona energija molekula, prema kvantnoj mehanici, za datu frekvenciju (osnovnu) može da ima samo određene vrednosti. Vibracija je dakle, kao i rotacija, unutrašnje kretanje koje svojom energijom doprinosi ukupnoj energiji molekula.



**Slika 3.** Vibracija jezgara u dvoatomskom molekulu

Relativan odnos **razlika energijskih nivoa elektronskih, vibracionih i rotacionih prelaza** je:

$$E_e' - E_e'' > E_v' - E_v'' > E_r' - E_r''$$

(nekoliko eV)      (0,1 - 0,01 eV)      ( $10^{-3} - 10^{-4}$  eV)

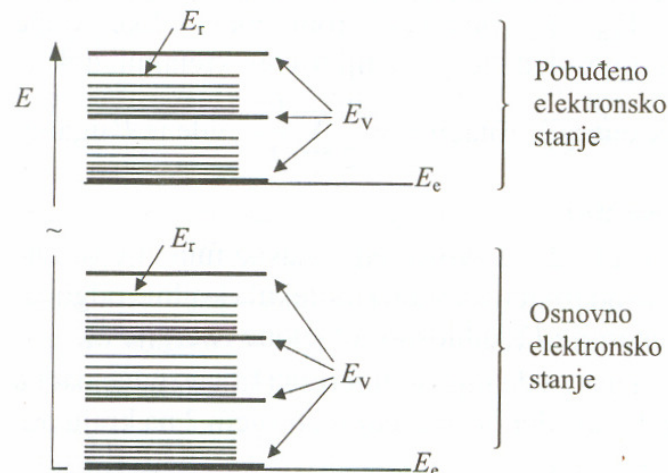
Ukupna talasna funkcija molekula  $\Psi$  je:

$$\Psi = \Psi_e \Psi_v \Psi_r$$

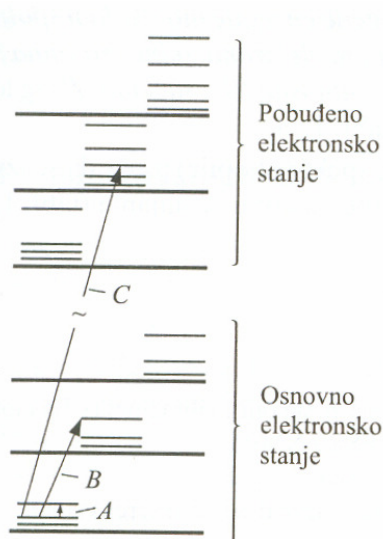
a ukupna energija molekula  $E$  je:

$$E = E_e + E_v + E_r$$

U slobodnom molekulu svi pomenuti oblici kretanja dešavaju se istovremeno, tako da se rotacioni, vibracioni i elektronski nivoi slažu u ukupan dijagram energetske nivoa (Slika 4). Svaki elektronski nivo sadrži niz vibracionih nivoa, a svaki vibracioni nivo niz rotacionih nivoa. Položaji svih ovih nivoa karakteristični su za svaki molekul.



Slika 4. Dijagram energijskih nivoa dvoatomskog molekula



Slika 5. Rotacioni (A), vibraciono-rotacioni (B) i elektronsko-vibraciono-rotacioni prelazi (C) slobodnog dvoatomskog molekula.

**Rotacioni spektri** nastaju prelazima između rotacionih nivoa osnovnog vibracionog i osnovnog elektronskog stanja (na Slici 5. označeni su sa A). Talasna dužina fotona koji se otpušta ili apsorbira prilikom ovih prelaza odgovara dalekoj infracrvenoj (IC) ili mikrotalasnoj (MT) oblasti.

**Vibracioni spektri** nastaju kao rezultat prelaza između vibracionih energijskih nivoa osnovnog elektronskog stanja molekula (na Slici 5. označeni su sa B), i pripadaju **IC oblasti**.

**Čisto vibracioni prelazi (i spektri) ne postoje** (s obzirom na  $E_v > E_r$ ) kod slobodnih molekula. Svaki vibracioni prelaz praćen je nizom rotacionih prelaza, pa je dobiveni spektar **vibraciono-rotacioni spektar (VR)**. On sadrži dve grupe linija koje zajedno daju vibraciono-rotacionu **traku**.

Analogno, za slobodne molekule **ne postoje ni čisto elektronski prelazi (i spektri)**, jer je svaki elektronski prelaz praćen vibracionim i rotacionim prelazima (promenom vibracione i rotacione energije). Govorimo o **elektronsko-vibraciono-rotacionom spektru (EVR)**, koji se javlja u **VID** i

**ULJ** oblasti, ređe u bliskoj IC. Oni su takođe **trakasti**, tj. sadrže veliki broj linija okupljenih u niz grupa-traka.

## Rotacioni molekularni spektri

**Glavne ose rotacije** – 3 međusobno normalne ose koje prolaze kroz centar mase (CM) molekula, oko kojih molekul može da rotira.

**Moment inercije I**, u odnosu na svaku od osa, definiše se kao:

$$I = \sum m_i r_i^2$$

$m_i$  – masa i-tog atoma

$r_i$  – normalno rastojanje i-tog atoma od ose rotacije

**Glavni momenti inercije  $I_a$ ,  $I_b$  i  $I_c$**  definišu se u odnosu na **3 glavne ose**. Po dogovoru se uzima da je osa **a** ona kojoj odgovara **najmanji** moment inercije, a osa **c** je ona kojoj odgovara **najveći** moment inercije.

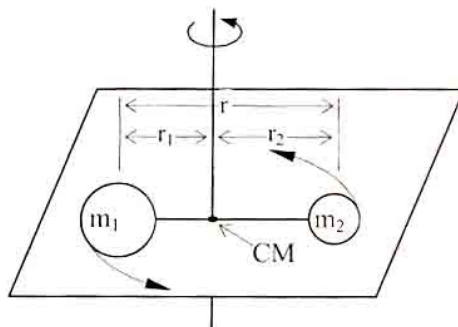
Prema vrednostima glavnih momenata inercije razlikujemo 4 osnovna tipa molekula:

1. linearne, za koje je  $I_b = I_c$ ,  $I_a = 0$  (jedan moment inercije je jednak nuli)  
to su dvoatomski molekuli i svi višeatomski molekuli kod kojih su atomi povezani pravom linijom (HCN, CO<sub>2</sub>, HCl, HC≡CH)
2. molekule tipa simetrične čigre, koji imaju dva jednaka momenta inercije, tj.  
 $I_b = I_c \neq I_a$ ,  $I_a \neq 0$  (CH<sub>3</sub>Cl, benzen, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN)
3. molekule tipa asimetrične čigre kod kojih su sva tri momenta inercije različita:  
 $I_a \neq I_b \neq I_c$  (H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH)
4. molekule tipa sferne čigre kod kojih su sva tri momenta inercije jednaka,  $I_a = I_b = I_c$   
Ovi molekuli nemaju permanentni dipolni momenat, i stoga ne mogu imati ni čisto rotacione spektre (CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>).

## Rotacioni spektri dvoatomskih molekula

Sastoje se od manjeg broja ekvidistantnih linija u dalekoj IC i MT oblasti; posledica su prelaza između rotacionih energijskih nivoa osnovnog vibracionog i elektronskog stanja molekula.

Dvoatomski molekuli su linearni, rotacija se svodi na obrtanje oko ose ( $I_b = I_c$ ) koja je normalna na liniju veze.



**Slika 6.** Rotacija dvoatomske krutog rotatora

**Model krutog rotatora:** dve tačkase mase (atomi)  $m_1$  i  $m_2$  spojene su šipkom bez mase, dužine  $r = r_1 + r_2$ , tako da se dužina šipke (veze),  $r$ , ne menja pri rotaciji. Rastojanje između atoma je  $r$ . Po definiciji centra mase

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad (1)$$

gde su  $r_1$  i  $r_2$  rastojanja atoma 1 i 2 od CM.

$$r = r_1 + r_2 \quad (2)$$

Na osnovu (1) i (2) sledi

$$m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r^2 = I \quad (3)$$

gde je  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ .

$\mu$  se naziva redukovana masa sistema (molekula).

Prema klasičnoj mehanici **ugaona brzina**  $\omega$  krutog rotatora može da se menja proizvoljno, a time i njegova **energija rotacije**  $E$ , data izrazom:

$$E = \frac{I \omega^2}{2} \quad (4)$$

U kvantnoj mehanici, vrednosti rotacione energije krutog rotatora su kvantirane i dobijaju se kao rešenja Šredingerove jednačine. Polazna osnova je **Born–Openhajmerova aproksimacija**, po kojoj se **kretanja elektrona razmatraju nezavisno od kretanja jezgara**. Naime, zbog velike razlike u masama jezgara i elektrona, razlika njihovih brzina je velika, pa se njihova kretanja razmatraju nezavisno. Ukupna talasna funkcija  $\Psi$  predstavlja se proizvodom elektronske talasne funkcije  $\Psi_e$  i nuklearne talasne funkcije  $\Psi_n$ :

$$\Psi = \Psi_e \Psi_n \quad (5)$$

a Šredingerova jednačina se deli na dve jednačine:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (6)$$

$$H_n \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (7)$$

Jednačina (6) se odnosi na kretanje elektrona u polju nepokretnih jezgara (tada je kinetička energija jezgara  $T_n = 0$  a potencijalna energija međusobnog odbijanja jezgara  $V_{nn} = \text{const}$ ). Jednačina (7) odnosi se na kretanja jezgara.

U daljoj aproksimaciji,  $\Psi_n$  se izražava proizvodom vibracione talasne funkcije  $\Psi_v$  (koja zavisi od relativnih koordinata jezgara, tj. od njihovog relativnog rasporeda) i rotacione talasne funkcije  $\Psi_r$  (koja zavisi od ugaonih koordinata), a na osnovu velike razlike brzina rotacionog i vibracionog kretanja:

$$\Psi_n = \Psi_v \Psi_r \quad (8)$$

Tako se nuklearna Šredingerova jednačina deli na dve jednačine:

$$H_v \Psi_v = E_v \Psi_v \quad (9)$$

$$H_r \Psi_r = E_r \Psi_r \quad (10)$$

Rešavanjem Šredingerove jednačine (10), za kruti rotator, dobijaju se **svojsvene vrednosti energije rotacije,  $E_r$** , koje zavise od vrednosti **rotacionog kvantnog broja  $J$** :

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (11)$$

$$M = -J, 0, \dots, +J$$

**Rotacioni term** obeležava se sa **F(J)** i dobija se kada se  $E_r$  podeli sa  $hc$

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = \frac{hJ(J+1)}{8\pi^2 I c} = B J(J+1) \quad (12)$$

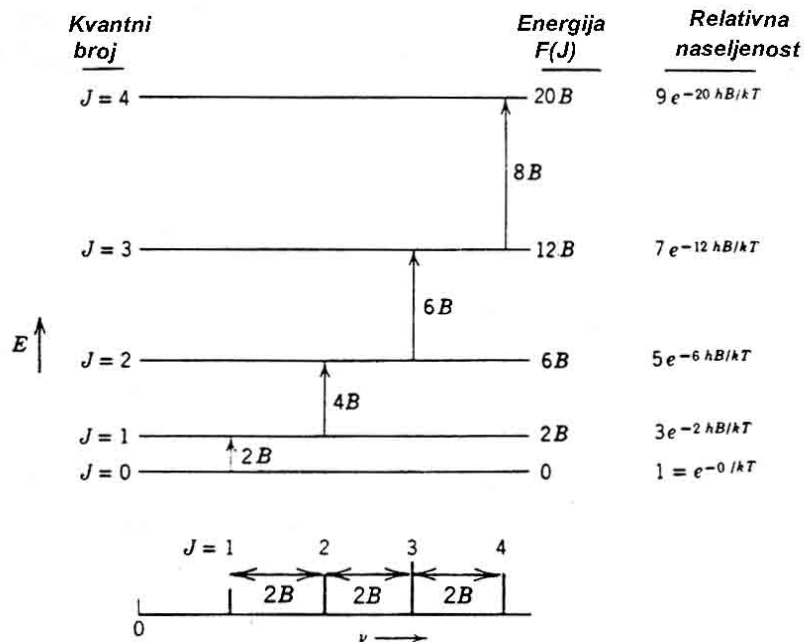
$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c} = \text{rotaciona konstanta } (=) m^{-1} \quad (13)$$

S obzirom da je moment inercije  $I = \mu r^2$ , rotaciona konstanta je:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 \mu r^2 c} \quad (14)$$

Stavljajući vrednosti **0, 1, 2, 3, 4, ...** za **J** u izraz (12) dobijaju se **vrednosti energija (rotacionih termova) F(J): 0, 2B, 6B, 12 B, 20 B...**

**Rotacioni energijski nivoi krutog rotatora** prikazani su na Slici 7. Njihova međusobna rastojanja povećavaju se sa porastom J.



**Slika 7.** Rotacioni energijski nivoi za dvoatomski molekul-krti rotator i apsorpcioni spektar koji proizilazi iz  $\Delta J = 1$ .

### Izborna pravila

Izborna (selekciona) pravila za rotacione spektre određuju se iz jednačine za **dipolni moment prelaza**, koji treba da bude različit od nule da bi prelaz između stanja  $n$  i  $m$  bio dozvoljen

$$\bar{p}_{mn} = \int \Psi_m^* \hat{p} \Psi_n dv \quad (15)$$

$\Psi_m$  je svojstvena funkcija višeg energijskog stanja, a  $\Psi_n$  svojstvena talasna funkcija nižeg stanja.

**Verovatnoća prelaza** srazmerna je kvadratu vrednosti ovog integrala.

$\hat{p}$  je **operator električnog dipolnog momenta**

$$\hat{p} = \sum q_i \vec{r}_i \quad (16)$$

gde je  $q_i$  naelektrisanje  $i$ -te čestice,  $\vec{r}_i$  vektor položaja  $i$ -te čestice

U slučaju rotacionih prelaza integral

$$\vec{p} = \int \Psi_{J'M'}^* \vec{\mu}_0 \Psi_{J''M''} dv_{rot} \quad (17)$$

treba da bude različit od nule, da bi rotacioni prelaz bio dozvoljen.

Sa  $\vec{\mu}_0$  je označen vektor **permanentnog električnog dipolnog momenta**. Bar jedna od tri komponente (u pravcu  $x$ ,  $y$  ili  $z$  ose) momenta prelaza treba da bude različita od nule, da bi prelaz bio dozvoljen.

To su komponente



$$p_x = \int \Psi_{J'M'}^* \mu_x \Psi_{J''M''} dv_{rot} \quad (18)$$

$$p_y = \int \Psi_{J'M'}^* \mu_y \Psi_{J''M''} dv_{rot}$$

$$p_z = \int \Psi_{J'M'}^* \mu_z \Psi_{J''M''} dv_{rot}$$

Komponente permanentnog električnog dipolnog momenta, u polarnim koordinatama su:

$$\mu_x = \mu_0 \sin\theta \cos\Phi \quad (19)$$

$$\mu_y = \mu_0 \cos\theta \sin\Phi$$

$$\mu_z = \mu_0 \cos\theta$$

Kada se relacije (19) uvedu u odgovarajuće izraze (18) postaje jasno da će sve tri komponente momenta prelaza biti jednake nuli ako je  $\mu_0 = 0$ .

**Dakle, da bi molekul imao čisto rotacioni spektar mora imati permanentni dipolni momenat. To je generalno selekciono pravilo za rotacione prelaze.**

Molekuli koji nemaju permanentni dipolni momenat su homonuklearni dvoatomski molekuli, kao i linearni molekuli, kakav je CO<sub>2</sub>, koji pripadaju D<sub>∞h</sub> grupi simetrije. Heteronuklearni dvoatomski molekuli (CO, HCl) imaju permanentni dipolni momenat i rotacioni spektar.

**Specifično rotaciono selekciono pravilo** dobija se razmatranjem integrala (18) za slučaj kada je  $\mu_0 \neq 0$ . Integrali neće biti jednaki nuli kada je:

$$J' = J'' + 1 \text{ gde je } J' > J''$$

$$\text{odnosno } \Delta J = J' - J'' = \pm 1 \quad \text{ali stvaran smisao ima samo}$$

$$\Delta J = +1 \quad (20)$$

(jer je uvek  $J' > J''$ ),

$$\text{i kada je } \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (21)$$

U odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja značajno je samo pravilo (20).

**Dakle, dozvoljeni su samo prelazi između susednih rotacionih nivoa.**

*Podsetnik: Definicija električnog dipolnog momenta molekula*

*Dipolni momenat molekula je mera razdvajanja centara pozitivnog i negativnog naelektrisanja u molekulu.*

*Ako je pozitivno naelektrisanje  $+q$  razdvojeno od negativnog naelektrisanja  $-q$  rastojanjem  $r$ , dipolni moment je vektor  $\mu$  čiji je intenzitet jednak  $qr$ , a usmeren je od negativnog ka pozitivnom naelektrisanju. Jedinica električnog dipolnog momenta je Cm.*

Položaji linija u rotacionom spektru

Polazeći od izbornog pravila  $\Delta J = +1$  položaj linije u rotacionom spektru koja nastaje prelazom  $J+1 \leftarrow J$  dobijamo kada formiramo razliku termova:

$$F(J') - F(J'') = \tilde{\nu}_{(J+1) \leftarrow J} = \tilde{\nu} \quad (J' = J+1 \quad J'' = J)$$

$$F(J+1) - F(J) = B (J+1) (J+2) - BJ(J+1) = 2B (J+1)$$

$$\tilde{\nu} = 2B (J+1) \quad (22)$$

Kada u izraz (22) unesemo vrednosti za kvantni broj  $J = 0, 1, 2, \dots$  dobijamo **talasne brojeve linija u rotacionom spektru**, tj. **položaje linija**:

$$\begin{aligned} J = 0 \quad \tilde{\nu} &= 2B \\ J = 1 \quad \tilde{\nu} &= 4B \\ J = 2 \quad \tilde{\nu} &= 6B \\ J = 3 \quad \tilde{\nu} &= 8B \dots \end{aligned} \quad (23)$$

**Susedne rotacione linije dvoatomskog molekula (kao krutog rotatora)** nalaze se na međusobnom rastojanju  $2B$ , dakle ekvidistantne su, što se vidi na Slici 7.

Zadatak:

1. Talasni broj linije u rotacionom spektru molekula  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  koja nastaje prelazom  $J' = 1 \leftarrow J'' = 0$  iznosi  $3,4002 \text{ cm}^{-1}$ . Smatrajući molekul krutim rotatorom izračunati rastojanje između atoma azota i kiseonika u ovom molekulu.

Rešenje:

Redukovana masa  $\mu$  se računa na sledeći način:

$$\mu = \frac{14 \times 16}{14 + 16} u = 1,2399 \times 10^{-26} \text{ kg} \quad (\text{Atomska jedinica mase } u = 1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg})$$

Izraz za talasni broj linije u rotacionom spektru je:

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1)$$

$$\text{Za } J=0 \Rightarrow \tilde{\nu} = 2B$$

odnosno rotaciona konstanta je  $B = \tilde{\nu} / 2$

Iz izraza za rotacionu konstantu:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c}$$

izračunava se moment inercije  $I$ , a dalje, znajući vrednost momenta inercije i redukovane mase, nalazi se rastojanje  $r$  između atoma azota i kiseonika u molekulu  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ :

$$I = 1,6465 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

$$I = \mu r^2$$

Traženo rastojanje  $r$  je:

$$r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = 1,15 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Dvoatomske molekule nisu čvrsti rotatori. Prilikom rotacije hemijske veze se istežu zbog dejstva centrifugalne sile, međuatomska rastojanja raste, a time i moment inercije. Rotaciona konstanta opada, a to znači da se smanjuje i razmak između rotacionih energetskih nivoa. Zbog toga se uvodi dodatni član u izrazu za rotacioni term dvoatomskog molekula,  $D J^2(J+1)^2$ , gde je  $D$  konstanta centrifugalne distorzije:

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = B J(J+1) - D J^2(J+1)^2 \quad (1)$$

Da bi našli izraz za talasni broj linije formiramo razliku termova dva susedna nivoa:

$$\begin{aligned} F(J+1) - F(J) &= B(J+1)(J+2) - D(J+1)^2(J+2)^2 - B J(J+1) + D J^2(J+1)^2 = \\ &= 2B(J+1) - D(J+1)^2[(J+2)^2 - J^2] = \\ &= 2B(J+1) - D(J+1)^2(4J+4) = \\ &= 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \end{aligned} \quad (2)$$

### Intenzitet rotacionih linija

Intenzitet apsorpcije  $I_{\text{aps}}$  je proporcionalan  $n_i |\bar{p}_{ij}|^2$

gde je  $n_i$  = zaposednutost početnog nivoa, a  $|\bar{p}_{ij}|^2$  verovatnoća prelaza (kvadrat momenta prelaza). Osim opisanih selekcionih pravila koja određuju da li je rotacioni prelaz dozvoljen ili nije, pojavu i intenzitet rotacionih linija određuje i drugi faktor, **naseljenost (populacija, zaposednutost) početnog stanja,  $n_i$** .

**Ukoliko je prisutan veoma mali broj molekula uzorka u početnom stanju nekog prelaza, apsorpcija i emisija iz tog polaznog stanja biće slaba.**

**U ravnoteži, naseljenost stanja opada eksponencijalno sa porastom energije stanja.**

**Relativna zaposednutost nivoa određuje se Bolcman-ovim zakonom raspodele:**

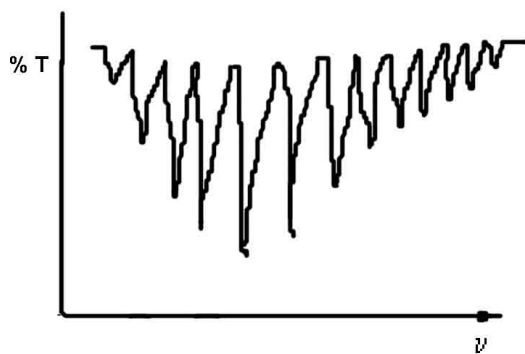
$$\frac{n_J}{n_o} = \frac{g_J}{g_o} e^{-\frac{(E_J - E_o)}{kT}} \quad (3)$$

gde je  $g$  = stepen degeneracije nivoa,  $g_J = 2J + 1$ ,  $g_o = 1$

$E_o = 0$  (molekul u stanju  $J=0$  ne rotira)

$$n_J = n_o (2J+1) e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}} \quad (4)$$

Zaposednutost  $n_J$  raste preko člana  $(2J+1)$ , a opada preko eksponencijalnog člana, sa porastom  $J$  (pri konstantnoj  $T$ ). Broj molekula u nivou datog  $J$  raste sa porastom  $J$  za male vrednosti kvantnog broja  $J$  (tada dominira uticaj člana  $(2J+1)$  u izrazu (4)), i intenzitet linija postepeno raste sve do nekog maksimuma. Pri **velikim vrednostima  $J$**  dominira uticaj **eksponencijalnog člana**. Tako, sa daljim porastom  $J$  naseljenost nivoa (broj molekula u nivou datog  $J$ ) opada i intenzitet linija postepeno opada (videti Sliku 1).



Slika 1. Promena intenziteta linija u rotacionom apsorpcionom spektru. Intenzitet linija raste sa porastom  $J$  do neke vrednosti, a zatim opada sa daljim povećanjem  $J$ .

Neka je  $J_{\max}$  vrednost rotacionog kvantnog broja kojoj odgovara maksimalan intenzitet (odnosno najveći broj molekula nalazi se u nivou definisanom sa  $J_{\max}$ ). Ova vrednost se može odrediti iz uslova maksimuma

$$\frac{d\left(\frac{n_J}{n_0}\right)}{dJ} = 0$$

i iznosi:

$$J_{\max} = 0,59 \sqrt{\frac{T}{B}} - 0,5 \quad (5)$$

Sa porastom temperature raste vrednost  $J_{\max}$ , a na određenoj  $T$  sa opadanjem  $B$  raste  $J_{\max}$ . Na osnovu jednačine (5), merenjem intenziteta linija može se određivati temperatura (na primer u astrofizici).

*Značenje kvantnog broja  $J$*

*Ugaoni moment rotacije  $P = I \omega$ ,  $\omega =$  ugaona brzina klasičnog rotatora*

$$E = \frac{I \omega^2}{2} = \frac{P^2}{2I} = hcBJ(J+1) = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

$$P^2 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} J(J+1)$$

$$P = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (6)$$

*Kvantni broj  $J$  kvantira vrednost ugaonog momenta rotacije  $P$ .*

## Vibracioni spektri

**Vibracioni spektri** nastaju kao rezultat prelaza između vibracionih energijskih nivoa *osnovnog elektronskog stanja molekula*.

Vibracioni nivoi predstavljaju energije vibracionog kretanja jezgara u molekulu oko njihovog ravnotežnog položaja.

Frekvencije vibracija su  $\sim 10^{14} - 5 \times 10^{11}$  Hz.

Promene energije vibracije molekula nastaju pri **interakciji molekula sa zračenjem istih frekvencija**, i registruju se kao spektri **apsorpcije** u **IC oblasti** (mnogo ređe kao spektri emisije).

### Vibracioni spektri dvoatomskih molekula

**Model harmonijskog oscilatora: vibracije dva jezgra svode se na harmonijsko vibraciono kretanje čestice mase  $\mu$  pod dejstvom sile**

$$F = -kx \quad \text{Hukov zakon} \quad (7)$$

Sila  $F$  srazmerna je rastojanju  $x$  od ravnotežnog položaja, koje je dato izrazom:

$$x = r - r_e \quad (8)$$

$r$  je međusobno rastojanje dva jezgra,  $r_e$  je ravnotežno rastojanje dva jezgra u molekulu.

**Hukov zakon** važi za za istežanje i sabijanje elastične opruge, i može se primeniti za **slučaj kada su amplitude vibracija male**.

$k$  = konstanta sile, srazmerna čvrstini opruge odnosno jačini veze između atoma, data je izrazom:

$$k = 4\pi^2\mu v_{osc}^2 \quad (9)$$

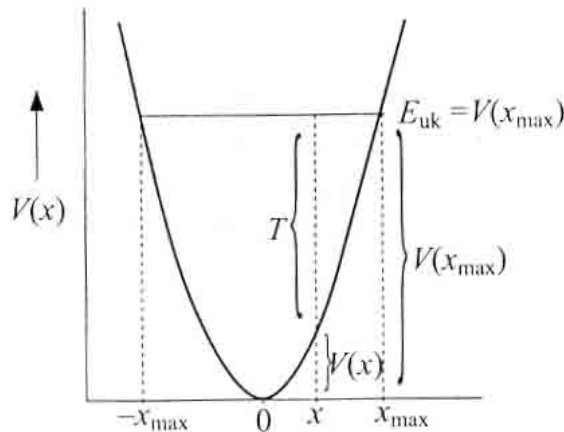
gde je  $v_{osc}$  vibraciona frekvencija oscilatora.

Potencijalna energija klasičnog harmonijskog oscilatora je:

$$V = -\int F dx = \frac{kx^2}{2} \quad (10)$$

Izraz (10) pokazuje da je potencijalna energija  $V$  srazmerna kvadratu rastojanja od ravnotežnog položaja i menja se po paraboli čiji je početak u ravnotežnom položaju ( $x=0$ ), za koji je  $V=0$ . Ukupna energija harmonijskog oscilatora jednaka je zbiru kinetičke i potencijalne energije i ostaje konstantna u toku vibracija:

$$E_{uk} = V + T$$



Slika 2. Kriva potencijalne energije klasičnog harmonijskog oscilatora

U povratnoj tački vibracije koja odgovara  $x = x_{max}$  ili  $x = -x_{max}$  je  $T = 0$ ,  $V = V_{max}$ ,  $v = 0$ ,  $E_{uk} = V_{max}$

a pri prolazu kroz ravnotežni položaj  $x = 0$  ( $r = r_e$ ) potencijalna energija je  $V = 0$ , tako da je  $E_{uk} = T$ .

Klasična mehanika ne ograničava vrednosti amplituda vibracija a time i  $E_{uk}$ , odnosno dozvoljava sve vrednosti vibracione energije.

Kvantna mehanika daje vrednosti energija harmonijskog oscilatora rešavanjem Šredingerove jednačine, pri čemu je Hamiltonijan za jednodimenzioni harmonijski oscilator jednak:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{kx^2}{2} \quad (11)$$

Rešenja jednačine

$$H_v \Psi_v = E_v \Psi_v$$

su vibracione talasne funkcije (koje opisuju vibraciona stanja), a svojstvene vrednosti su dozvoljene vibracione energije  $E_v$  date izrazom:

$$E_v = h \nu_{osc} (v + 1/2) \quad (12)$$

$\nu_{osc}$  = klasična frekvencija, **osnovna** (prirodna) **frekvencija**, određena relacijom (9)

$v = \text{vibracioni kv. broj} = 0,1,2,3,\dots$

Zamenom vrednosti za  $v$  u izraz (12) dobijamo niz vibracionih nivoa:

$$v = 0 \quad E_r = \frac{h\nu_{osc}}{2}$$

$$v = 1 \quad E_r = \frac{3}{2} h\nu_{osc}$$

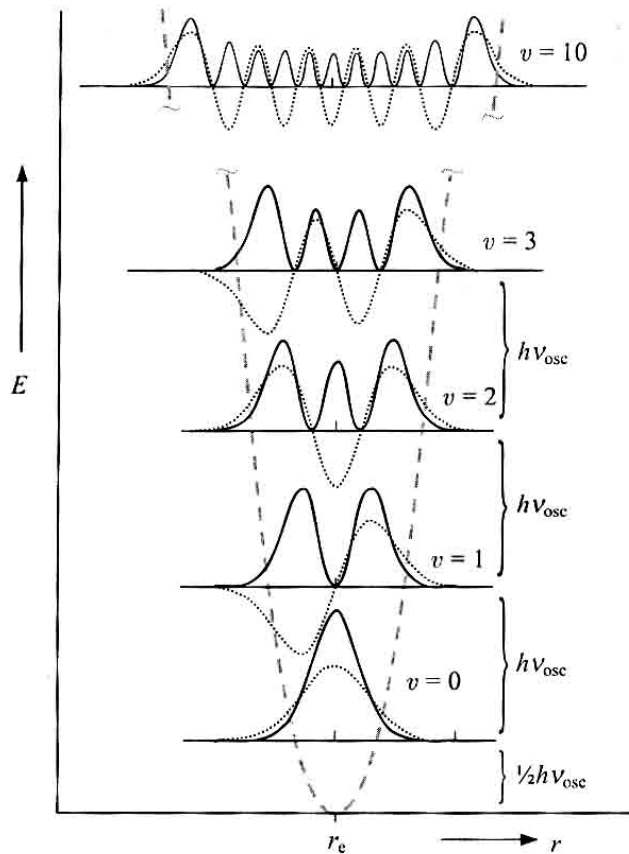
$$v = 2 \quad E_r = \frac{5}{2} h\nu_{osc}$$

•  
•  
•

Razlika između susednih vibracionih nivoa je  $h\nu_{osc}$ .

Na nivou sa  $v = 0$  energija nije nula već  $\frac{h\nu_{osc}}{2}$ . Ova energija zove se **nulta energija**. Jezgra

**neprestano vibriraju oko ravnotežnog položaja, čak i na apsolutnoj nuli**. Dakle, prema kvantnoj mehanici, vibraciona energija molekula kao harmonijskog oscilatora, za datu frekvenciju  $\nu_{osc}$ , može imati samo diskretne vrednosti, koje zavise od vrednosti vibracionog kvantnog broja  $v$ .



Slika 3. Vibracione talasne funkcije (isprekidane linije), raspodela gustine verovatnoće  $\Psi_v\Psi_v^*$  (pune linije) i vibracioni energijski nivoi. Postoji verovatnoća nalaženja jezgara izvan parabole (izvan klasičnih povratnih tačaka).

Vibracije jezgara u stacionarnim stanjima nisu vibracije u mehaničkom smislu.

**Vibracioni term**  $G(v) = \frac{E_v}{hc} = \frac{V_{osc}}{c} (v + 1/2) \quad (cm^{-1}) \quad (13)$

**Talasni broj osnovne vibracije**  $\omega_0 = \frac{V_{osc}}{c}$

Niz vibracionih nivoa izražen preko talasnih brojeva:  $G(v) = \omega_0 / 2, 3/2 \omega_0, 5/2 \omega_0$

**Rastojanja susjednih nivoa** su jednaka  $\omega_0$ .

### Izborna pravila za prelaze dvoatomskog harmonijskog oscilatora

1. Homonuklearni dvoat. molekuli  $H_2, N_2$ , imaju dipolni moment  $\mu = 0$  i ne pokazuju vibracioni spektar (IC neaktivni), tj. svi vibracioni prelazi su zabranjeni

2. Dvoatomski molekul će pokazivati vibracioni spektar samo ako se **dipolni moment menja sa međunuklearnim rastojanjem** u toku vibracije

$$\left(\frac{d\mu}{dx}\right)_{r_e} \neq 0 \quad (14)$$

a to je ispunjeno kada je

$$\Delta v = \pm 1 \quad (15)$$

tj. dozvoljeni su prelazi samo između susjednih nivoa.

Pošto je  $v' > v''$  efektivno je izborno pravilo je  $\Delta v = +1$ .

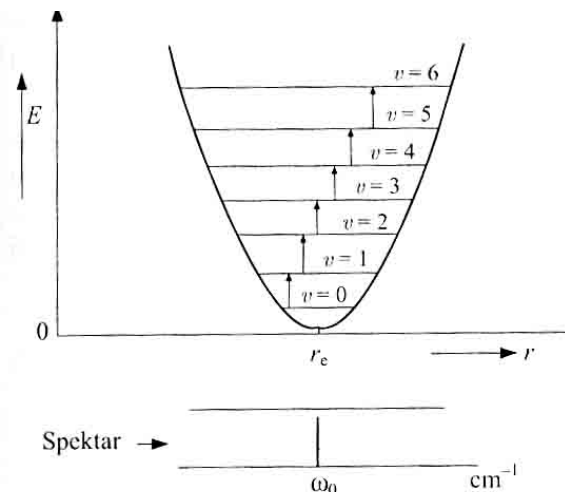
### Spektar harmonijskog oscilatora

Talasni broj dozvoljenog prelaza biće:

$$\tilde{\nu} = G(v') - G(v'') = \omega_0 (v' + 1/2) - \omega_0 (v'' + 1/2) = \omega_0 (v' - v'') = \omega_0$$

Dakle, u spektru dvoatomskog molekula kao harmonijskog oscilatora javljala bi se samo jedna linija odnosno traka. Talasni broj svih dozvoljenih prelaza jednak je  $\omega_0$ .

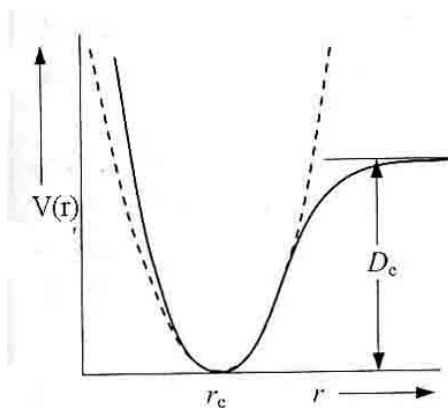




Sl. 4. Teorijski dozvoljeni prelazi i spektar dvoatomskog harmonijskog oscilatora

### Molekul kao anharmonijski oscilator

Amplitude oscilacija najčešće nisu zanemarljivo male, dolazi do odstupanja od Hukovog zakona i pojave anharmoničnosti. Posledica anharmoničnosti je da kriva potencijalne energije predstavlja parabolu samo za male vrednosti  $x = r - r_e$ , a za veće vrednosti kriva teži asimptotski vrednosti **energije disocijacije  $D_e$**  molekula, tj. energiji potrebnoj za raspad molekula na atome.



Sl. 5. Potencijalna kriva anharmonijskog dvoatomskog oscilatora.

Umesto  $V = \frac{kx^2}{2}$  u Šredingerovu jednačinu uvodi se **Morzeova funkcija** data izrazom:

$$V(r) = D_e [1 - e^{-\beta(r-r_e)}]^2 \quad (16)$$

gde je  $\beta$  konstanta za dati molekul, data izrazom:

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{D_e h}} \omega_e, \text{ odnosno}$$

$$\beta = 1,22 \times 10^7 \omega_e \sqrt{\frac{\mu}{D_e}} \quad (17)$$

$\beta$  je konstanta za dati molekul.

$\omega_e$  je **vibraciona konstanta** (ravnotežna vibraciona frekvencija), ( $\text{cm}^{-1}$ ) i predstavlja talasni broj hipotetične frekvencije anharmonijskog oscilatora zanemarljivo malih amplituda oko ravnotežnog položaja. Rešenja Šredingerove jednačine nakon uvođenja Morzeove funkcije daju izraz za vibracionu energiju

$$E_v = hc \omega_e (v + 1/2) - hc \omega_e x_e (v + 1/2)^2 + hc \omega_e y_e (v + 1/2)^3 + \dots \quad (18)$$

$$v_e = c \omega_e$$

ili izraženo u vidu terma:

$$G(v) = \omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 + \omega_e y_e (v + 1/2)^3 + \dots \quad (19)$$

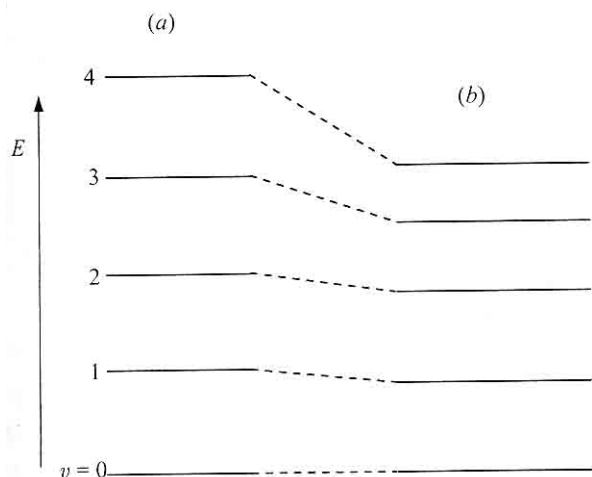
**Konstante anharmoničnosti** su  $\omega_e x_e$  i  $\omega_e y_e$ ,  $x_e, y_e, \dots$  su empirijske konstante karakteristične za molekul. Važi sledeće:

$$\omega_e x_e \ll \omega_e, \quad \omega_e y_e \ll \omega_e x_e$$

$$\omega_e x_e \text{ je uvek } > 0$$

$$\omega_e y_e > 0 \text{ ili } < 0$$

**Rastojanja između susednih nivoa nisu ekvidistantna** (kao kod harmonijskog oscilatora), već se smanjuju sa porastom kvantnog broja  $v$ , slika 5.5.



**Slika 5.5.** Energijski nivoi harmonijskog (a) i anharmonijskog oscilatora (b) istih vrednosti kvantnog broja  $v$  (shematski).

## Izborna pravila za prelaze anharmonijskog oscilatora

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (20)$$

U spektru se može očekivati veći broj traka, a ne samo jedna.

## Spektar dvoatomskog anharmonijskog oscilatora

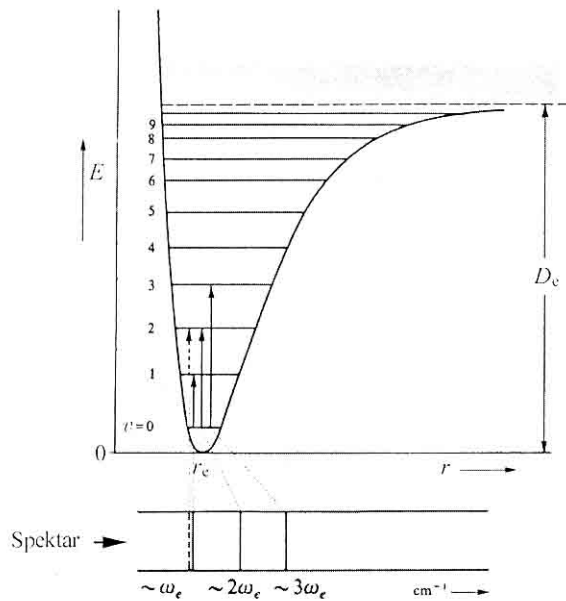
**Talasni broj** dozvoljenog prelaza (uzevši u obzir samo prva dva člana vibracionih termova), u slučaju dvoatomskog anharmonijskog oscilatora je:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= G(v') - G(v'') = \\ &= [\omega_e (v' + 1/2) - \omega_e x_e (v' + 1/2)^2] - [\omega_e (v'' + 1/2) - \omega_e x_e (v'' + 1/2)^2] = \\ &= \omega_e (v' - v'') - \omega_e x_e [(v'^2 - v''^2) + (v' - v'')] \end{aligned} \quad (21)$$

**osnovna traka**  $v' = 1 \leftarrow v'' = 0$

**vruće trake** za prelaze sa nivoa  $v'' > 0$  i slede pravilo  $\Delta v = +1$

**viši harmonici** – trake koje odgovaraju prelazima  $\Delta v = +2, +3, \dots$



**Slika 5.6.** Nekoliko dozvoljenih prelaza ( $\Delta v = +1, +2$  i  $+3$ ) dvoatomskog anharmonijskog oscilatora i odgovarajući spektar (shematski) (uporedi sa sl. 5.3).

Isprekidanom linijom predstavljena je vruća traka i odgovarajući prelaz.

Primenom jednačine (21) mogu se opisati položaji traka:

$$\text{Osnovna traka} \quad \tilde{\nu}_{1 \leftarrow 0} = G(1) - G(0) = \omega_e - 2 \omega_e x_e$$

$$\text{Prvi harmonik} \quad \tilde{\nu}_{2 \leftarrow 0} = G(2) - G(0) = 2\omega_e - 6 \omega_e x_e$$

$$\text{Drugi harmonik} \quad \tilde{\nu}_{3 \leftarrow 0} = G(3) - G(0) = 3\omega_e - 12 \omega_e x_e$$

### Zadatak

1. Izračunati vrednosti vibracione konstante i konstante anharmoničnosti  $\omega_e x_e$  za HCl čiji spektar sadrži vrlo intenzivnu osnovnu traku na  $2886 \text{ cm}^{-1}$  i znatno slabiju traku na  $5668 \text{ cm}^{-1}$ .

### Rešenje

Zapažamo da je vrednost talasnog broja slabije trake približno dvostruko veća od vrednosti talasnog broja osnovne trake, pa se može zaključiti da je slabija traka prvi harmonik.

Koristimo relacije za talasne brojeve osnovne trake i prvog harmonika:

$$\text{Osnovna traka } \tilde{\nu}_{1 \leftarrow 0} = \mathbf{G}(1) - \mathbf{G}(0) = \omega_e - 2 \omega_e x_e$$

$$\text{Prvi harmonik } \tilde{\nu}_{2 \leftarrow 0} = \mathbf{G}(2) - \mathbf{G}(0) = 2\omega_e - 6 \omega_e x_e$$

$$\omega_e - 2 \omega_e x_e = 2886 \text{ cm}^{-1} \quad 1)$$

$$2\omega_e - 6 \omega_e x_e = 5668 \text{ cm}^{-1} \quad 2)$$

Iz jednačine 1) izrazimo  $\omega_e x_e$

$\omega_e x_e = (\omega_e - 2886)/2$  i unesemo u jednačinu 2) koja postaje

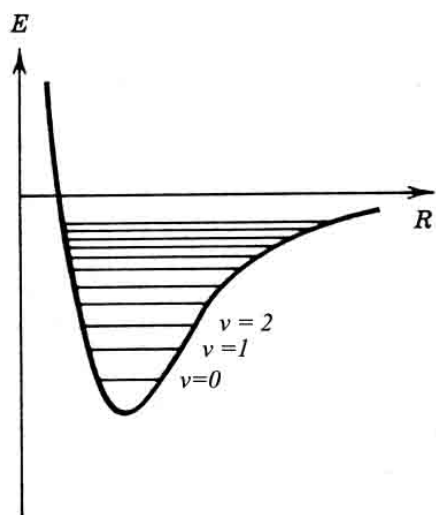
$$2\omega_e - 6 ((\omega_e - 2886)/2) = 5668$$

$$\text{odakle se dobija } \omega_e = 2990 \text{ cm}^{-1}$$

a zamenom  $\omega_e$  u bilo koju od jednačina 1) ili 2) dobija se

$$\omega_e x_e = 52 \text{ cm}^{-1}$$

**Veza ravnotežne energije disocijacije  $D_e$   
i spektroskopske energije disocijacije  $D_0$   
za dvoatomske molekule**



**Slika 1.** Potencijalna energija kao funkcija rastojanja  $R$  između jezgara atoma i vibracioni energijski nivoi dvoatomskog molekula

Rešavanjem Šredingerove jednačine sa Morzeovim potencijalom dobija se izraz za vibracioni term

$$G(v) = \omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 + \omega_e y_e (v + 1/2)^3 + \dots \quad (1)$$

$$\omega_e = \beta \left( \frac{D_e \hbar}{\pi c \mu} \right)^{1/2} = \beta \left( \frac{D_e h}{2 \pi^2 c \mu} \right)^{1/2} \quad \omega_e = \text{vibraciona konstanta} \quad (2)$$

$$\omega_e x_e = \frac{\hbar \beta^2}{4 \pi c \mu} \quad \omega_e x_e = \text{konstanta anharmoničnosti} \quad (3)$$

Iz jednačina (2) i (3), eliminacijom  $\beta$  (npr. izrazimo  $\beta$  preko (2) pa unesemo dobiveni izraz u (3)) dobija se izraz za  $D_e$ :

$$D_e = \frac{\omega_e}{4 x_e} \quad (4)$$

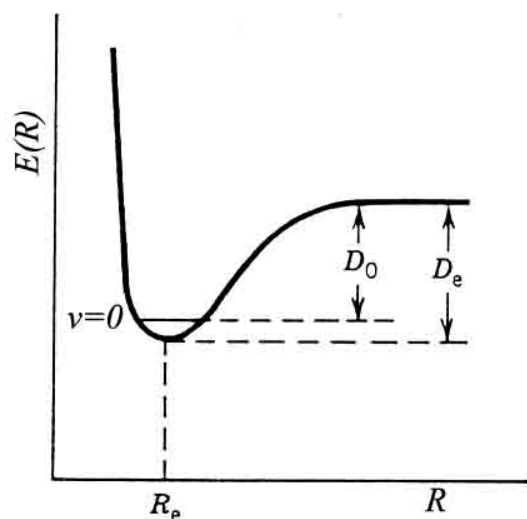
Energija osnovnog vibracionog stanja dvoatomskog molekula je

$$G(0) = \frac{\omega_e}{2} - \frac{\omega_e x_e}{4} + \frac{\omega_e y_e}{8} \quad (5)$$

Pošto molekuli u svom osnovnom vibracionom stanju ( $v=0$ ) imaju neku energiju (nultu), eksperimentalno se može odrediti samo razlika između energije nivoa  $v = 0$  i energije kojoj asimptotski teži kriva potencijalne energije (vidi Sliku 1.). Ta razlika je **spektroskopska energija disocijacije,  $D_0$**  i povezana je sa  $D_e$  relacijom:

$$G(0) + D_0 = D_e \quad (6)$$

$$D_e = D_0 + \frac{\omega_e}{2} - \frac{\omega_e x_e}{4} + \frac{\omega_e y_e}{8} \quad (7)$$



Slika 2. Veza energija disocijacije  $D_0$  i  $D_e$

### Intenzitet vibracionih traka

Traka najvećeg intenziteta je **osnovna traka**  $v' = 1 \leftarrow v'' = 0$ .

**Vruće trake** ( $\Delta v = +1$ ,  $v'' \neq 0$ , npr. prelazi  $v' = 2 \leftarrow v'' = 1$  ili  $v' = 3 \leftarrow v'' = 2 \dots$ ) i **viši harmonici** (viši tonovi,  $\Delta v = +2, +3, \dots$ ,  $v' = 2 \leftarrow v'' = 0$ ,  $v' = 3 \leftarrow v'' = 0$ , ...) nižeg su intenziteta od osnovne trake i javljaju se ređe.

Već smo govorili (kod rotacionih prelaza) da je intenzitet apsorpcionog prelaza srazmeran verovatnoći prelaza (tj. kvadratu momenta prelaza) i broju molekula u početnom nivou datog prelaza  $n_i$ .

Na sobnoj temperaturi zaposednutost pobuđenih vibracionih nivoa je mala u poređenju sa osnovnim, pa je to razlog za nizak intenzitet **vrućih traka**, kada se spektar dobija na sobnim temperaturama. Ove trake se i zovu vruće jer im intenzitet raste sa povećanjem temperature, a na osnovu povećanja zaposednutosti pobuđenih nivoa sa porastom temperature  $T$ .

$$\frac{n_v}{n_o} = \frac{g_v}{g_o} e^{-\frac{(E_v - E_o)}{kT}} \quad (8)$$

$E_v = hc \omega_e (v + 1/2)$ , zanemarujemo anharmoničnost

$g_v = g_o = 1$  (vibracioni nivoi dvoatomskog molekula su nedegenerisani), izraz (8) postaje:

$$\frac{n_v}{n_o} = e^{-\frac{hc\omega_e v}{kT}} \quad (9)$$

Iz izraza (9) može se zaključiti da relativna zaposednutost vibracionog nivoa  $\frac{n_v}{n_o}$  eksponencijalno

opada sa porastom kvantnog broja  $v$ , na određenoj temperaturi.

Nizak intenzitet viših harmonika može se objasniti malim doprinosom anharmoničnosti verovatnoćama prelaza  $\Delta v = +2, +3, \dots$ . U spektru se obično, pored osnovne trake, pojavljuje **samo jedan do dva viša harmonika**, znatno nižih intenziteta u odnosu na intenzitet osnovne trake.

## Vibraciono-rotacioni prelazi i spektri dvoatomskih molekula

Kod molekula u čvrstoj ili tečnoj fazi slobodna rotacija molekula je delimično ili potpuno onemogućena tako da se može govoriti o vibracionim spektrima. Kod njih je udeo rotacije zanemarljiv.

Međutim, kod molekula u **gasovitoj fazi**, rotaciono kretanje se dešava istovremeno sa vibracijama, tj. vibracioni prelaz praćen je prelazima između rotacionih nivoa. Tada se ne može govoriti o čisto vibracionom prelazu (i spektru), već o **vibraciono-rotacionom prelazu** (i spektru).

**Aproksimacija:** oba kretanja smatraju se međusobno nezavisnim, pa je vibraciono-rotaciona energija

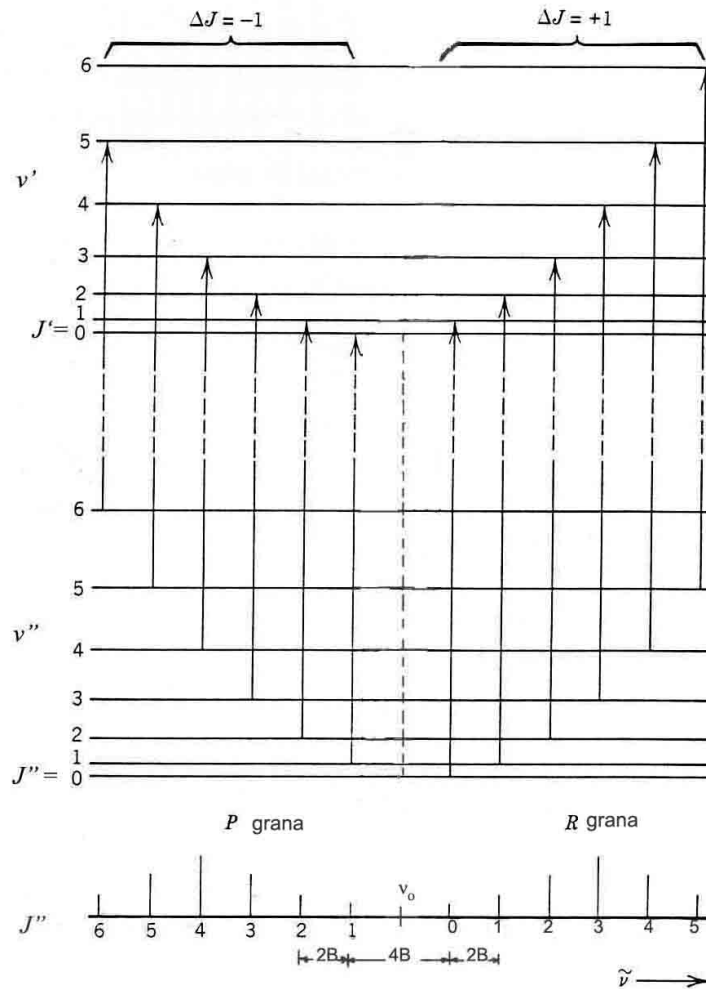
$$E_{vr} = E_v + E_r \quad (10)$$

ili, u vidu termova,

$$\frac{E_{vr}}{hc} = G(v) + F(J) \quad (11)$$

$$\frac{E_{vr}}{hc} = \omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 + B J (J + 1) - D J^2 (J + 1)^2 \quad (12)$$





**Slika 3.** Vibracioni i rotacioni prelazi dvoatomskog molekula i odgovarajući vibraciono-rotacioni spektar.

Razmotrimo slučaj prelaza između rotacionih nivoa osnovnog i prvog pobuđenog vibracionog nivoa, koji se najčešće i javljaju na sobnim temperaturama

$$\Delta v = +1, \quad v=1 \leftarrow v=0$$

Svaki vibracioni prelaz praćen je nizom prelaza između rotacionih nivoa donjeg i gornjeg vibracionog stanja, prema pravilima:

$\Delta J = +1$ , nastaje niz ekvidistantnih linija koji se zove **R grana**

$\Delta J = -1$ , nastaje niz ekvidistantnih linija koji se zove **P grana**

Talasni broj jedne linije,  $\tilde{\nu}$ , koja je rezultat prelaza  $v', J' \leftarrow v'', J''$  je:

$$\tilde{\nu} = \frac{E'}{hc} - \frac{E''}{hc}$$

$$\tilde{\nu} = [G(v') + F(J')] - [G(v'') + F(J'')] = [G(v') - G(v'')] + [F(J') - F(J'')] =$$

$$= \omega_e(v' - v'') - \omega_e x_e[(v'^2 - v''^2) + (v' - v'')] + B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1) \quad (13)$$

Za  $v' = 1 \leftarrow v'' = 0$

$$\tilde{v} = \omega_e - \omega_e x_e (1+1) + B J' (J'+1) - B J'' (J''+1)$$

$$\tilde{v} = \omega_e - 2 \omega_e x_e + B (J' - J'') + B (J'^2 - J''^2) \quad (14)$$

$$\omega_e - 2\omega_e x_e = \tilde{v}_0 = \text{početak trake} = \text{talasni broj čisto vibracionog prelaza} \quad (v' = 1 \leftarrow v'' = 0) \quad (15)$$

$B (J' - J'') + B (J'^2 - J''^2)$  članovi koji se odnose na prelaze između rotacionih nivoa stanja sa  $v=0$  i stanja sa  $v=1$ .

$$\tilde{v} = \tilde{v}_0 + B (J' - J'') + B (J'^2 - J''^2) \quad (16)$$

**1. Za  $\Delta J = +1$ , tj.  $J' - J'' = +1$  R grana**

$$\tilde{v} = \tilde{v}_0 + B + B[(J'' + 1)^2 - J''^2] = \tilde{v}_0 + B + B(2J'' + 1)$$

$$\tilde{v} = \tilde{v}_0 + 2B(J'' + 1) \quad J'' = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (17)$$

**2. Za  $\Delta J = -1$ , tj.  $J' - J'' = -1$  P grana**

$$\tilde{v} = \tilde{v}_0 - B + B[(J'' - 1)^2 - J''^2] = \tilde{v}_0 - B + B(-2J'' + 1)$$

$$\tilde{v} = \tilde{v}_0 - 2BJ'' \quad (18)$$

Obe grane čine vibraciono-rotacionu (VR) traku.

### Interakcija vibracionog i rotacionog kretanja

Vibraciono i rotaciono kretanje nisu nezavisna, već postoji njihova interakcija. Posledica je da su vrednosti konstanti B i D različite u različitim vibracionim stanjima, odnosno zavise od vibracionog kvantnog broja, v. Zato one dobijaju oznake u vidu donjeg indeksa, prema vibracionom kvantnom broju: za  $v=0$   $B_0, D_0$ ,  $v=1$   $B_1, D_1$ , ... Dužina veze se pri vibraciji realno više povećava nego što se smanjuje, zbog anharmoničnosti. Zbog toga je prosečna vrednost rastojanja između jezgara veća od  $r_e$ , a time su konstante  $B_v$  i  $D_v$  manje od  $B_e$  i  $D_e$ .

$$B_v = B_e - \alpha_e (v + 1/2) \quad (19)$$

$$D_v = D_e - \beta_e (v + 1/2) \quad (20)$$

$B_e$  = rotaciona konstanta koja se odnosi na ravnotežni položaj jezgara (kada ne bi bilo vibracija)

$D_e$  = konstanta distorzije koja se odnosi na ravnotežni položaj jezgara

Za osnovnu traku rotacione konstante su  $B_0$  i  $B_1$ :

$$B_0 = B_e - \alpha_e (0 + 1/2) = B_e - 1/2 \alpha_e$$

$$B_1 = B_e - \alpha_e (1 + 1/2) = B_e - 3/2 \alpha_e$$

$\alpha_e$  –konstanta vibraciono-rotacione interakcije

Vidimo da je  $B_1 < B_0$ .

Ka da se uzmu u obzir razlike rotacionih konstanti u različitim vibracionim stanjima, **osnovna traka** opisuje se (umesto jednačinom (14)):

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + \mathbf{B}_v' J' (J'+1) - \mathbf{B}_v'' J'' (J''+1) \quad (21)$$

$$v' = 1 \quad v'' = 0$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + \mathbf{B}_1 J' (J'+1) - \mathbf{B}_0 J'' (J''+1) \quad (22)$$

a talasni brojevi linija R i P grane:

**R grana,  $\Delta J = +1$ , tj.  $J' - J'' = +1$**

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + \mathbf{B}_1 J' (J'+1) - \mathbf{B}_0 (J' - 1) J' = \tilde{\nu}_0 + \mathbf{B}_1 J'^2 + \mathbf{B}_1 J' - \mathbf{B}_0 J'^2 + \mathbf{B}_0 J'$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + J' (\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_0) + J'^2 (\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_0)$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + (\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_0) (J'' + 1) + (\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_0) (J'' + 1)^2 \quad J'' = 0, 1, 2, \dots \quad (23)$$

**P grana  $\Delta J = -1$ , tj.  $J' - J'' = -1$**

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + \mathbf{B}_1 J' (J'+1) - \mathbf{B}_0 J'' (J''+1)$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + \mathbf{B}_1 (J'' - 1) J'' - \mathbf{B}_0 J'' (J''+1) = \tilde{\nu}_0 + \mathbf{B}_1 J''^2 - \mathbf{B}_1 J'' - \mathbf{B}_0 J''^2 - \mathbf{B}_0 J''$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - J'' (\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_0) + J''^2 (\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_0)$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - (\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_0) (J' + 1) + (\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_0) (J' + 1)^2 \quad J' = 0, 1, 2, \dots \quad (24)$$

Zajednička jednačina za (23) i (24) je

$$\tilde{\nu}_{PR} = \tilde{\nu}_0 + (\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_0) m + (\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_0) m^2 \quad (25)$$

gde je  $m = (J'' + 1) = 1, 2, 3, \dots$  za R granu i

$$m = -J'' = -1, -2, -3, \dots \quad \text{za P granu}$$

Pošto je  $B_1 < B_0$ , sa **povećanjem m** linije **R grane** se **zgušnjavaju**, a kod **P grane** je obrnut slučaj, sa porastom m linije se **proređuju**.

Intenzitet linija u svakoj od grana prvo raste sa porastom J do maksimuma, a zatim opada za velike vrednosti J. Objašnjenje se nalazi analizom izraza Bolcmanove raspodele:

$$n_J = n_0 (2J + 1) e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}},$$

kao u slučaju čisto rotacionog spektra. Na osnovu razlike  $B_1$  i  $B_0$  mogu se izračunati: konstanta  $a_e$ ,  $B_e$  i  $r_e$ .

### Zadatak

Položaji (u  $\text{cm}^{-1}$ ) prvih dveju R i P linija u osnovnoj traci HCl su:  
 $R(0) = 2906,25$ ,  $P(1) = 2865,00$ ,  $R(1) = 2925,79$  i  $P(2) = 2843,61$ .  
Odrediti rotacione konstante  $B_0$  i  $B_1$ .

### Rešenje

Za rešavanje koristimo izraz (25) za položaje linija R i P grana.

$$\tilde{\nu}_{\text{PR}} = \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0) m + (B_1 - B_0) m^2$$

gde je  $m = (J'' + 1) = 1, 2, 3, \dots$  za R granu i

$$m = -J'' = -1, -2, -3, \dots \text{ za P granu}$$

R(0) odgovara prelazu  $J'' = 0 \rightarrow J' = 1$ ,  $m = 1$

R(1) odgovara prelazu  $J'' = 1 \rightarrow J' = 2$ ,  $m = 2$

P(1) .....  $J'' = 1 \rightarrow J' = 0$ ,  $m = -1$

P(2) .....  $J'' = 2 \rightarrow J' = 1$   $m = -2$

Pišemo ove izraze za talasne brojeve datih linija

$$R(0) = \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0) 1 + (B_1 - B_0) 1^2 = \tilde{\nu}_0 + 2 B_1 \quad (1)$$

$$R(1) = \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0) 2 + (B_1 - B_0) 2^2 = \tilde{\nu}_0 + 6 B_1 - 2 B_0 \quad (2)$$

$$P(1) = \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0) (-1) + (B_1 - B_0) (-1)^2 = \tilde{\nu}_0 - 2 B_0 \quad (3)$$

$$P(2) = \tilde{\nu}_0 + (B_1 + B_0) (-2) + (B_1 - B_0) (-2)^2 = \tilde{\nu}_0 + 2 B_1 - 6 B_0 \quad (4)$$

Sada pravimo razlike gornjih jednačina, kako bi dobili po jednu nepoznatu:

$$R(1) - P(1) = (2) - (3) = 6 B_1$$

$$6 B_1 = 2925,79 - 2865,00$$

$$B_1 = 10,13 \text{ cm}^{-1}$$

$$R(0) - P(2) = (1) - (4) = 6 B_0$$

$$6 B_0 = 2906,25 - 2843,61$$

$$B_0 = 10,44 \text{ cm}^{-1}$$

## Vibracije višeatomskih molekula

U datoj **normalnoj vibraciji (osnovna vibracija, normalni mod)** svako jezgro vibrira oko svog ravnotežnog položaja **istom frekvencijom** kao svako drugo jezgro u molekulu; sva jezgra vibriraju **u fazi**, što znači da sva prolaze u istom trenutku kroz njihov ravnotežni položaj; u opštem slučaju vibracione amplitude pojedinih jezgara se razlikuju.

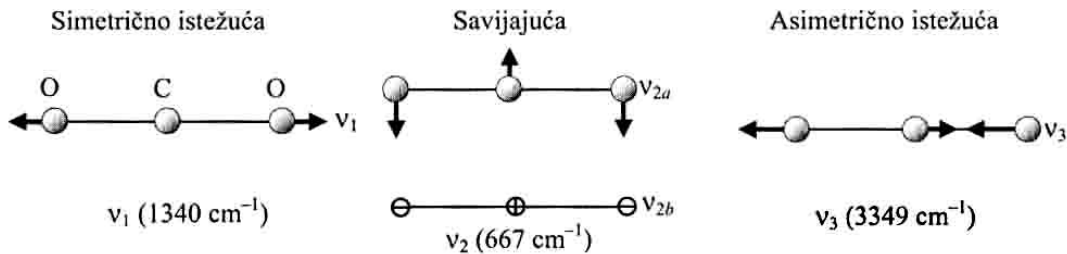
Složeno vibraciono kretanje višeatomskih molekula može se shvatiti kao da je rezultat superpozicije određenog broja normalnih vibracija.

Svako normalnoj vibraciji odgovara jedna **osnovna frekvencija**, njena sopstvena frekvencija, definisana relacijom:

$$k = 4 \pi^2 \mu \nu_{osc}^2$$

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2 \pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (26)$$

i zavisi od masa jezgara (redukovane mase) i konstante sile.



**Slika 4.** Normalne vibracije molekula CO<sub>2</sub> (zapaziti: kod vibracije v<sub>1</sub> jezgro C se ne kreće, kod svih preostalih vibracija vibriraju sva tri jezgra; vibracija v<sub>2a</sub> je u ravni crteža, a vibracija v<sub>2b</sub> u ravni normalnoj na crtež; vibracija v<sub>1</sub> je IC neaktivna jer ne dolazi do promene dipolnog momenta u toku ove vibracije).

### Broj normalnih vibracija (vibracionih stepeni slobode)

Ako je broj atoma u molekulu N, svaki atom može da se kreće duž x, y i z ose dekartovog koord. Sistema, ukupan broj stepeni slobode za molekul je 3N i uključuje translaciono, vibraciono i rotaciono kretanje.

**Broj normalnih vibracija je:**

**3N - 5 za linearan molekul** (od ukupnog broja stepeni slobode 3N oduzimamo 3 za translaciju i još 2 za rotaciju)

**3N - 6 za nelinearan molekul** (od ukupnog broja stepeni slobode 3N oduzimamo 3 za translaciju i još 3 za rotaciju)

*Primeri*

*Broj normalnih vibracija za dvoatomski molekul (linearan) je  $2 \times 3 - 5 = 1$*

*Broj normalnih vibracija za CO<sub>2</sub> je  $3 \times 3 - 5 = 4$ , molekul je linearan*

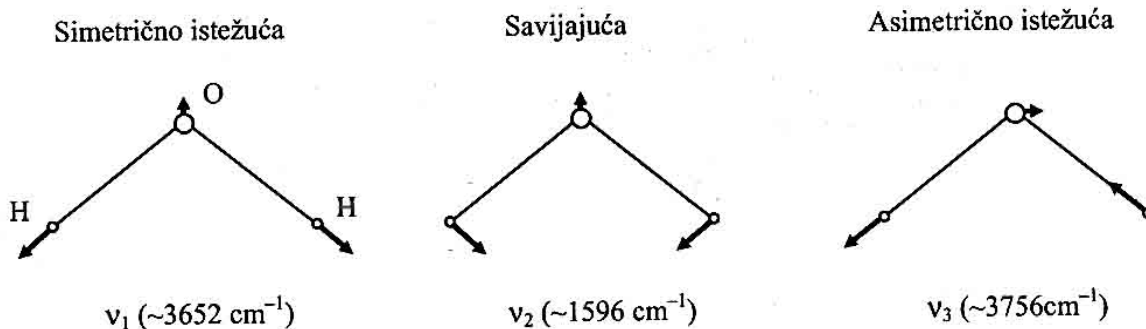
*Broj normalnih vibracija za H<sub>2</sub>O je  $3 \times 3 - 6 = 3$ , molekul je nelinearan.*

### Vrste normalnih vibracija

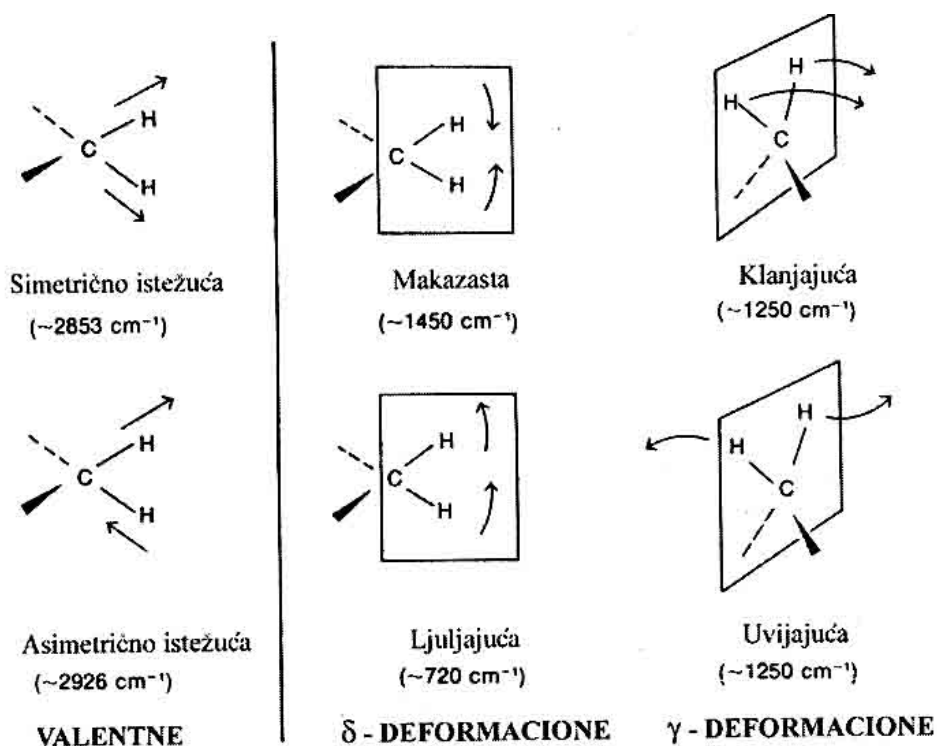
**Valentne vibracije (istežuće, stretching):** pri vibraciji se menja dužina veze a ne menjaju se uglovi veza

**Deformacione vibracije (savijajuće, bending):** pri vibraciji se menjaju uglovi veza a rastojanja između jezgara ostaju praktično nepromenjena.

$k_{\text{def}} < k_{\text{val}}$  sledi: frekvencije (talasni brojevi) deformacionih vibracija su uvek niže od frekvencija (talasnih brojeva) valentnih vibracija



Slika 5. Normalne vibracije molekula  $\text{H}_2\text{O}$



Slika 6. Normalne vibracije  $\text{CH}_2$  grupe.

Kvantnomehanička **vibraciona energija višeatomskog molekula** je zbir energija  $3N-5$  ili  $3N-6$  harmonijskih oscilatora (svaka odgovara jednoj normalnoj vibraciji) :

$$E_v = \sum_{i=1}^{3N-6} h\nu_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad v_i = 0, 1, 2, \dots \quad (27)$$

$d_i$  = stepen degeneracije  $i$ -te vibracije, koji je jednak 1 za nedegenerisane vibracije (npr. vibracija  $\nu_2$  za  $\text{CO}_2$  je dva puta degenerisana)

# IC spektrometar

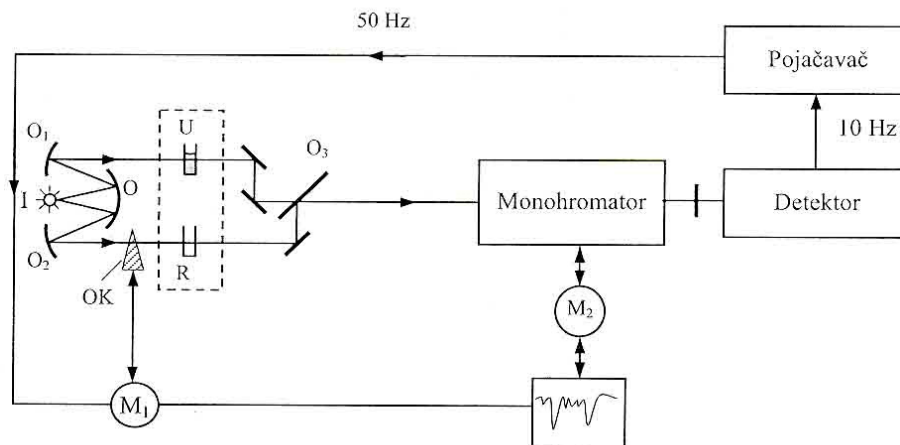
## 1. Dvoznačni spektrometri

2. Spektrometri sa Furijeovom transformacijom (koriste interferometre umesto disperzionog elementa- prizme ili difrakcione rešetke)

## Dvoznačni spektrometri

5000-400  $\text{cm}^{-1}$

eliminiraju apsorpciju IC zračenja od strane  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  iz vazduha, kao i apsorpciju rastvarača ako su u pitanju rastvori.



Slika 7. Shema dvoznačnog IC spektrofotometra

**Izvor IC zračenja** je materijal koji u usijanom stanju emituje kontinualno IC zračenje (volframova nit, Nerstov štapić od Zr + Y, živina lučna lampa)

Zračenje iz izvora deli se pomoću ogledala na dva jednaka zraka, jedan **merni**, koji prolazi dalje kroz uzorak, i drugi **referentni**, koji prolazi kroz praznu kivetu ili kivetu sa referentnom supstancom (rastvaračem). Oba zraka su paralelna i upućuju se prema **rotirajućem sektorskom ogledalu O<sub>3</sub>**. Ono rotira frekvencijom 10 Hz i **naizmenično** upućuje ova dva zraka ka **monohromatoru**.

**Monohromator** je **prizma** ili **difrakciona rešetka**. On razlaže zračenje na njegove sastavne frekvencije (talasne dužine) tj. na monohromatske komponente. Zatim, zračenje ide u **detektor**, koji meri intenzitete zračenja.

Za vreme snimanja spektra neprekidno se meri odnos  $I/I_0 = T$  u zavisnosti od  $\lambda$  ili  $\tilde{\nu}$  (slika 8).

Ako su oba zraka istog intenziteta (oba ne apsorbuju ili oba podjednako apsorbuju) izlazni signal iz detektora nema naizmeničnu komponentu i neće se pojačati u naizmeničnom pojačavaču.

Kada se pri prolasku mernog zraka kroz uzorak dešava apsorpcija, tada intenzitet mernog zraka slabi tako da na detektor stižu naizmenično zruci različitog intenziteta  $I < I_0$ . Tada izlazni signal iz detektora ima naizmeničnu komponentu istu kao što je frekvencija rotacije sektorskog ogledala (10 Hz). On se pojačava i prevodi u naizmeničnu struju (strujni signal) frekvencije 50 Hz.

Ovaj signal automatski, preko servomotora  $M_1$  pokreće **optički klin OK** (**optički češalj, zaklon, atenuator**), stavlja ga na put referentnog zraka i slabi ga u istoj meri u kojoj slabi i intenzitet

mernog zraka usled apsorpcije. Mehaničko pomeranje OK prenosi se na pero pisača koje se pomera u uzlaznom smeru IC maksimuma. Optički klin i pero pisača se zaustavljaju kada se uspostavi ravnoteža ( $I = I_0$ ), (što odgovara vrhu IC maksimuma). Nakon maksimuma, apsorpcija slabi, ponovo dolazi do neravnoteže  $I > I_0$ , opet nastaje signal naizmenične struje koji pokreće OK, sada u pravcu uklanjanja sa referentnog zraka i pri tome pero ispisuje silazni deo trake. Po prestanku apsorpcije, zraci su opet jednakih intenziteta, a optički klin i pero miruju (pero se pomera samo po osi  $\lambda$ )

Ravnomernim obrtanjem prizme ravnomerno se menja talasna dužina zračenja koje sa monohromatora pada na detektor. Rotacija prizme je sinhronizovana sa pomeranjem papira pisača (preko  $M_2$ ). Spektar se beleži kao A (ili T) u funkciji  $\lambda$  ili  $\tilde{\nu}$

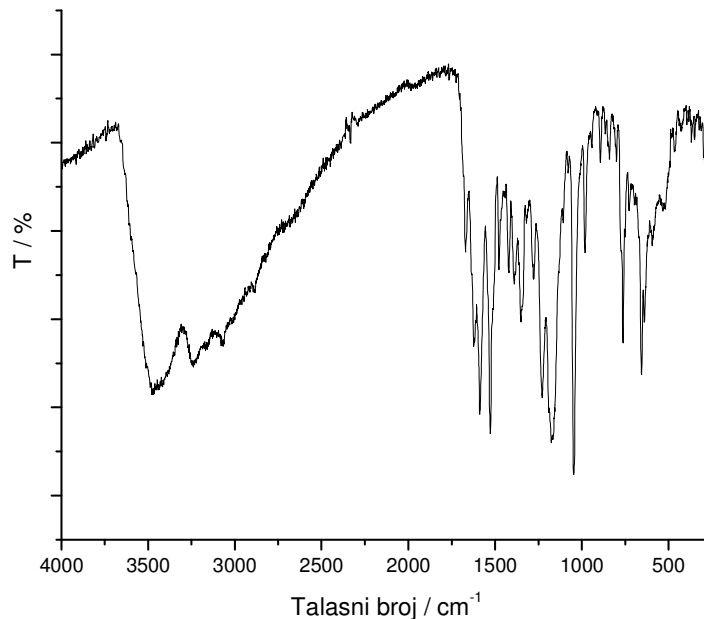
**Detektor** : termopar, fotoprovodne ćelije, bolometar (promena električnog otpora).

**Primena IC spektara gasova i para (VR spektri)**

1. određivanje **konstante sile**  $k = 4\pi^2\mu\nu_{osc}^2 = 4\pi^2\mu\omega_e^2 c^2$ , na osnovu talasnog broja osnovne frekvencije koji se određuje iz položaja najmanje dve trake; konstanta sile daje informaciju o jačini veze
2. određivanje **ravnotežnih međuatomskih rastojanja (dužine veze)** na osnovu  $B_e$ , analizom rotacione strukture VR trake
3. približno određivanje  $D_e$

**Primena IC spektara kondenzovanih sistema**

1. **kvalitativna analiza** – identifikacija supstancija
2. **određivanje strukture** jedinjenja
3. **kvantitativna analiza**, zasnovana na Berovom zakonu, određivanje  $A=f(c)$ .



Slika 8. Infracrveni spektar



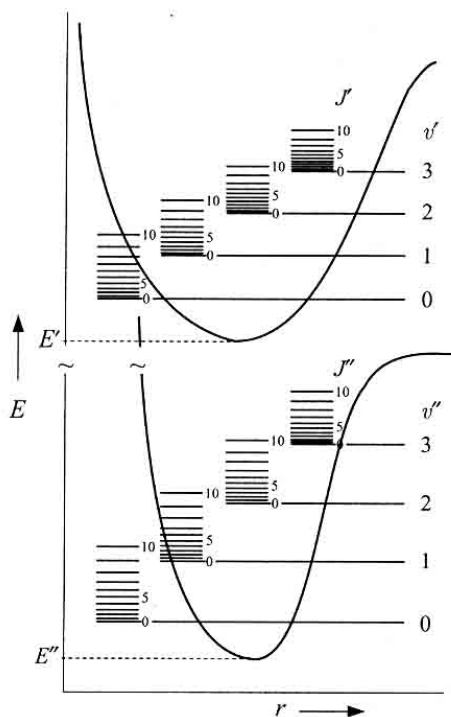
## Elektronski spektri molekula

### Elektronski spektri dvoatomskih molekula

Za razliku od *vibracionih i rotacionih spektara* koji se zapažaju samo kod *heteronuklearnih dvoatomskih* molekula, **elektronske spektre imaju i homonuklearni i heteronuklearni dvoatomski molekuli**. To se objašnjava time što je promena elektronske raspodele u molekulu, pri prelazu iz jednog u drugo elektronsko stanje, praćena promenom dipolnog momenta.

Prelazi između elektronskih nivoa u molekulima odgovaraju apsorpciji ili emisiji zračenja iz **ultraljubičastog** ili **vidljivog** dela spektra.

Svakom stabilnom elektronskom stanju molekula odgovara određena kriva potencijalne energije sa **minimumom** čiji položaj definiše elektronski nivo (**elektronsku energiju**) molekula u tom stanju i sa nizom vibracionih i rotacionih nivoa karakterističnih za to stanje (Slika 1.)



**Slika 1.** Potencijalne krive za dva elektronska stanja sa nizom vibracionih i rotacionih nivoa.

Za molekule u **gasovitom stanju** čisto elektronski prelazi ne postoje, već su uvek praćeni vibracionim i rotacionim prelazima, pa govorimo o **elektronsko--vibraciono-rotacionim spektrima (EVR spektrima)**. To su **trakasti spektri**, sastavljeni iz velikog broja linija okupljenih u niz traka.

Kod EVR spektara razlikujemo **vibracionu (grubu) strukturu**, koja nastaje prelazima između vibracionih nivoa u datom elektronskom prelazu i **rotacionu (finu) strukturu** elektronskog spektra, koja nastaje prelazima između rotacionih nivoa različitih vibracionih stanja u posmatranom elektronskom prelazu.

Sve trake koje se javljaju u jednom elektronskom prelazu čine **elektronski sistem traka**. Ukupna promena energije pri EVR prelazu je:

$$\Delta E_{\text{evr}} = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r \quad (1)$$

a u termiskim vrednostima

$$\Delta T_{\text{evr}} = \Delta T_e + \Delta G(v) + \Delta F(J) \quad (2)$$

Talasnici brojevi linija u sistemu traka dati su jednačinom

$$\tilde{\nu} = (T_e' - T_e'') + [G'(v) - G''(v)] + [F_v'(J) - F_v''(J)] \quad (3)$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e + \tilde{\nu}_v + \tilde{\nu}_r \quad (4)$$

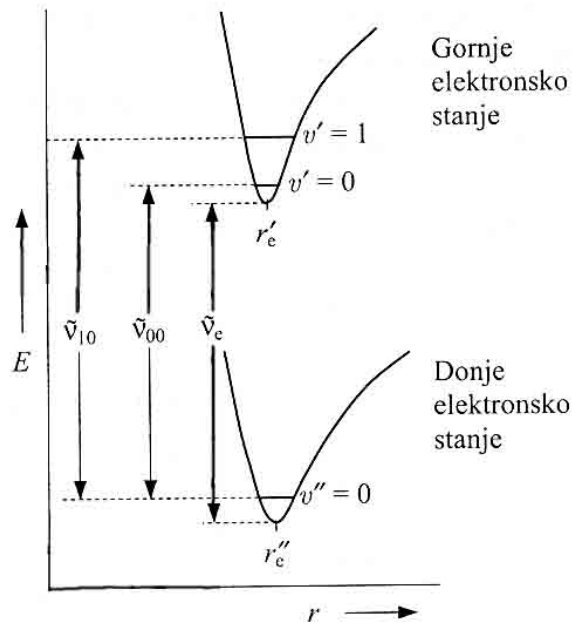
*Napomena:*  $G'$  i  $G''$ , kao i  $F'$  i  $F''$  pripadaju različitim elektronskim stanjima, sa različitim vibracionim i rotacionim konstantama.  $G'(v) - G''(v)$  se odnosi na čisto vibracioni prelaz u posmatranom elektronskom prelazu, a  $F_v'(J) - F_v''(J)$  se odnosi na rotacioni prelaz u vibracionom prelazu (datog elektronskog prelaza).

Ako se zanemari treći član za rotaciju u izrazu (3), jer je  $\Delta T_e \approx 10^2 \Delta G(v) \approx 10^2 \Delta F(J)$  dobija se izraz za talasni broj

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e + [\omega_e'(v' + 1/2) - \omega_e' x_e'(v' + 1/2)^2] - [\omega_e''(v'' + 1/2) - \omega_e'' x_e''(v'' + 1/2)^2] \quad (5)$$

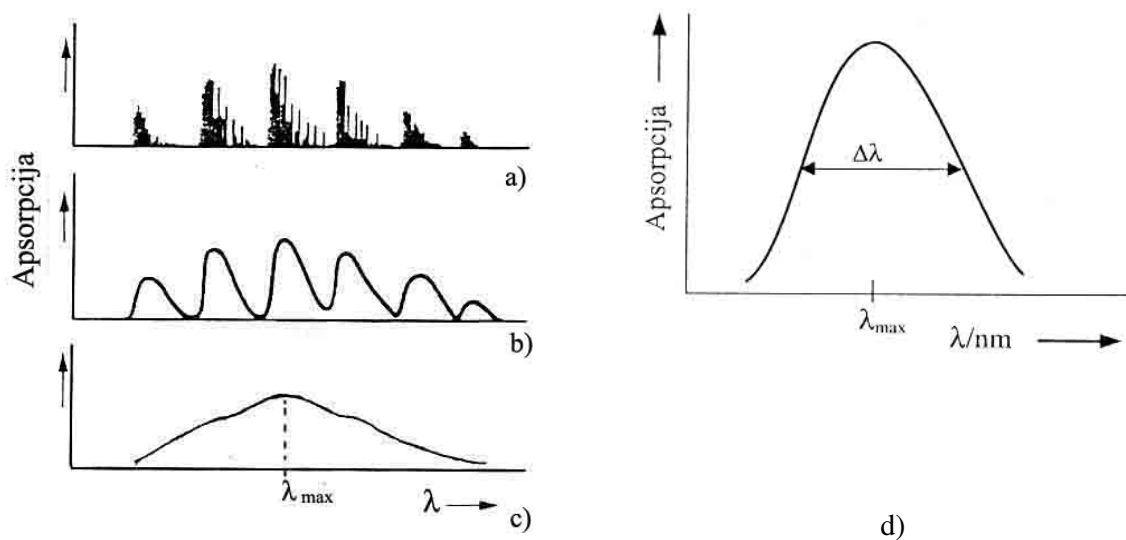
vibr. nivo gornjeg elektronskog stanja    vibrac. nivo donjeg elektronskog stanja

$\tilde{\nu}_e = \text{početak sistema traka} = T_e' - T_e''$  predstavlja razliku između minimuma potencijalnih krivih gornjeg i donjeg elektronskog stanja (Slika 2.)



**Slika 2** Definicija početka sistema traka,  $\tilde{\nu}_e$

Pri visokim pritiscima u gasu su sudari molekula češći, smanjuje se vreme života polaznih i krajnjih stanja. Posledica toga je širenje apsorpcionog spektra, gubitak rotacione strukture (Slika 3 b). U **rastvorima i u čvrstom stanju** slobodna rotacija molekula je ometena ili potpuno sprečena čestim sudarima molekula odnosno jakim međumolekulskim silama. Zbog toga rotacioni nivoi nisu definisani, a vibracioni postaju znatno širi što dovodi do gubitka rotacione, a u većini slučajeva i vibracione strukture elektronskog spektra. Drugim rečima dolazi do ravnjanja spektra, tj. do maskiranja velikog broja linija -sistem traka zamenjuje se širokom konturom koju nazivamo (samo) elektronska traka (Slika 3.c). Položaj **maksimuma trake**,  $\lambda_{\max}$ , odgovara čisto elektronskom prelazu i karakteristika je određenog prelaza datog molekula (Slika 3 d).



**Slika. 3** Efekat kondenzacije na izgled apsorpcionog elektronskog spektra: a) spektar malog gasnog molekula na niskom pritisku koji sadrži rotacionu strukturu; b) gas na višem pritisku, kada nestaje rotaciona struktura; c) i d) u tečnom stanju, kada nestaju i rotaciona i vibraciona struktura,  $\Delta\lambda$  je širina trake

### Kvantni brojevi elektrona u molekulskoj orbitali (MO)

Stanje elektrona u svakoj MO, kao i sama orbitala, okarakterisano je kvantnim brojevima

$$n, l, m_l$$

Kvantni broj  $l$  određuje **veličinu projekcije orbitalnog ugaonog momenta elektrona  $\vec{l}$  na pravac ose molekula**. Kvantni broj  $l$ , koji je merilo intenziteta orbitalnog ugaonog momenta elektrona  $\vec{l}$ , u molekulu precesira velikom brzinom oko ose molekula (tj. oko pravca električnog polja između dva jezgra, koje je cilindrično simetrično). Zbog ove precesije **intenzitet vektora  $\vec{l}$  prestaje da bude definisan**, ali je **definisana njegova komponenta u pravcu polja**, u toku precesije. Ona ima vrednosti

$$m_l \hbar \quad m_l = l, l-1, \dots, -l$$

Energija elektrona zavisi od apsolutne vrednosti kvantnog broja  $m_l$ , koja se obeležava sa  $\lambda$

$$|m_l| = \lambda \quad m_l = \pm \lambda$$

Prema vrednostima  $\lambda = 0, 1, 2, \dots$  MO i elektroni u tim orbitalama obeležavaju se sa  $\sigma, \pi, \delta, \dots$

Oznakama  $\sigma 1s, \pi 2p$  naglašava se iz kojih atomskih orbitala nastaju molekulske orbitale (MO).

Elektroni koji imaju iste vrednosti kvantnih brojeva  $n, l$  i  $\lambda$  zovu se **ekvivalentni elektroni**. Njihov broj se naznačava gornjim desnim indeksom u simbolu molekulske orbitale.

Npr. dva ekvivalentna  $\sigma$  elektrona označavamo kao  $(\sigma 1s)^2$   
 dva ekvivalentna  $\pi$  elektrona sa  $\pi^2$

### Simetrija MO

Kod homonuklearnih molekula koji imaju centar simetrije, molekulske orbitale se klasifikuju na **parne (g)** i **neparne(u)**, prema tome da li ili ne menjaju znak pri inverziji. Oznake g i u pišu se kao donji desni indeks.

### Klasifikacija elektronskih stanja molekula

Razmatramo uzajamna dejstva ugaonih momenata elektrona.

**Elektronski ugaoni orbitalni moment molekula  $\vec{L}$**  predstavlja zbir elektronskih momenata atoma ( $\vec{L}_1$  i  $\vec{L}_2$ ) koji formiraju molekul

$$\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$$

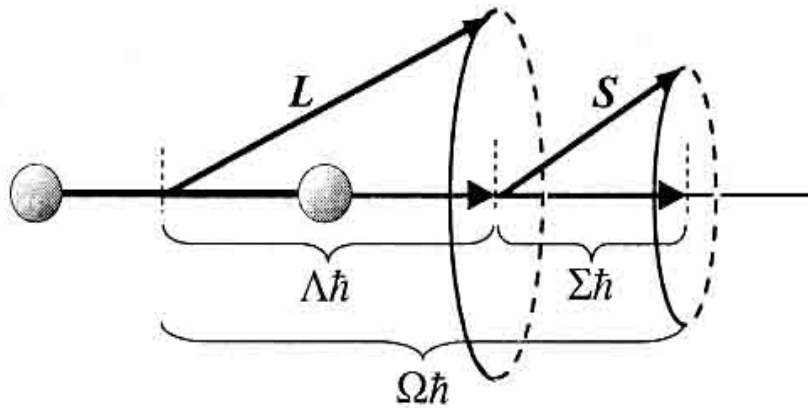
Vektor  $\vec{L}$  vrši precesiju oko ose molekula. Njegova komponenta duž ose molekula je

$$M_L \hbar \quad M_L = L, L-1, \dots -L$$

Od značaja je samo apsolutna vrednost od  $M_L$  koja se označava sa  $\Lambda$

$$|M_L| = \Lambda$$

Znači, kvantni broj  $\Lambda$  definiše veličinu projekcije vektora  $\vec{L}$  na osu molekula (Slika 4.) koja iznosi  $\Lambda \hbar$ .



Slika 4. Precesija  $\vec{L}$  i  $\vec{S}$  oko ose dvoatomskog molekula

Prema vrednostima  $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$  stanja molekula označavamo sa  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$

**Spinski moment molekula  $\vec{S}$**  dobija se vektorskim sabiranjem elektronskih spinskih momenata  $\vec{S}_1$  i  $\vec{S}_2$  atoma.

U električnom cilindričnom (aksijalnom) polju molekula  $\vec{S}$  se ne spreže sa  $\vec{L}$  kao kod atoma, već vrši precesiju oko pravca polja sa konstantnom komponentom (Sl. 4) čije su vrednosti:

$\Sigma \hbar$ , gde je kvantni broj  $\Sigma = S, S-1, \dots -S$

Komponenta ukupnog ugaonog momenta elektrona dvoatomskog molekula duž ose molekula ima vrednost:

$\Omega \hbar$ , gde je  $\Omega$  kvantni broj određen relacijom  $\Omega = |A + \Sigma|$

Analogno Rasel-Sandersovom obeležavanju stanja kod atoma, opšta termska oznaka stanja molekula je:

$$^{2S+1}A_{\Omega}$$

gde  $2S + 1 =$  multipletnost stanja.

*Primer*

$A = 1$  i  $S = 1$  stanje molekula je  $^3\Pi$

Za  $S = 1$   $\Sigma = 1, 0, -1$  tako da je  $\Omega = |A + \Sigma| = 2, 1, 0$

odnosno postoje tri tripletna stanja molekula  $^3\Pi_2, ^3\Pi_1$  i  $^3\Pi_0$

### Korelacija atomskih i molekulskih stanja

#### Korelaciona pravila

1. Ako su atomi koji formiraju molekul u stanjima određenim kv. brojevima  $L_1$  i  $L_2$ , kojima odgovaraju magnetni kvantni brojevi  $M_{L1}$  i  $M_{L2}$ , tada je kvantni broj  $A$  molekula

$$A = |M_{L1} + M_{L2}|$$

2. Ukupan kvantni broj spina je

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots |S_1 - S_2|$$

gde su  $S_1$  i  $S_2$  kvantni brojevi spinova posebnih razdvojenih atoma

*Primer*

Molekul formiraju dva atoma, jedan u stanju  $^2P$  i drugi u stanju  $^2S$ . Koja molekulska stanja nastaju iz ovih atomskih stanja

$^2P \dots L_1 = 1, S_1 = 1/2, M_{L1} = 0, 1, -1$

$^2S \dots L_2 = 0, S_2 = 1/2, M_{L2} = 0$

$A_1 = |0+0| = 0$

$A_2 = |0+1| = 1$

$S = 1, 0$

Molekulska stanja su  $^4\Sigma, ^3\Sigma, ^4\Pi$  i  $^3\Pi$

#### Određivanje tipa molekulskih stanja na osnovu elektronske konfiguracije

Broj i tip molekulskih stanja može da se odredi na osnovu vrednosti kvantnih brojeva  $\lambda_i$  i  $s_i$  pojedinačnih valentnih elektrona, vodeći računa o Paulijevom principu

Kvantni broj  $A$  dobija se kao zbir komponenta orbitalnih momenata elektrona  $\lambda_i$  duž ose molekula

$$A = \sum \lambda_i$$

ali pri tome se koriste odgovarajuće vrednosti  $m_l = \pm \lambda$ , odnosno kvantni broj  $A$  računa preko

$$A = |\pm \lambda_1 \pm \lambda_2 \pm \lambda_3 \dots|$$

Rezultanta spina  $\vec{S}$  dobija se kao vektorski zbir spinova pojedinačnih elektrona molekula  $\vec{S}_i$

$$\vec{S} = \sum \vec{S}_i$$

Znači, za dva elektrona kvantni broj S ukupnog spina je S=1 ili 0, pošto je s=1/2, a za tri elektrona S = 3/2 i 1/2 itd.

### Selekciona pravila za elektronske prelaze

1.  $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$

Na primer, dozvoljeni su prelazi  $\Sigma - \Sigma$ ,  $\Pi - \Sigma$ ,  $\Delta - \Pi$  a zabranjeni  $\Delta - \Sigma$ ,  $\Phi - \Pi$

2.  $\Delta S = 0$

singlet-singlet i triplet-triplet prelazi su dozvoljeni

singlet- triplet prelazi su zabranjeni

3.  $\Delta\Sigma = 0$

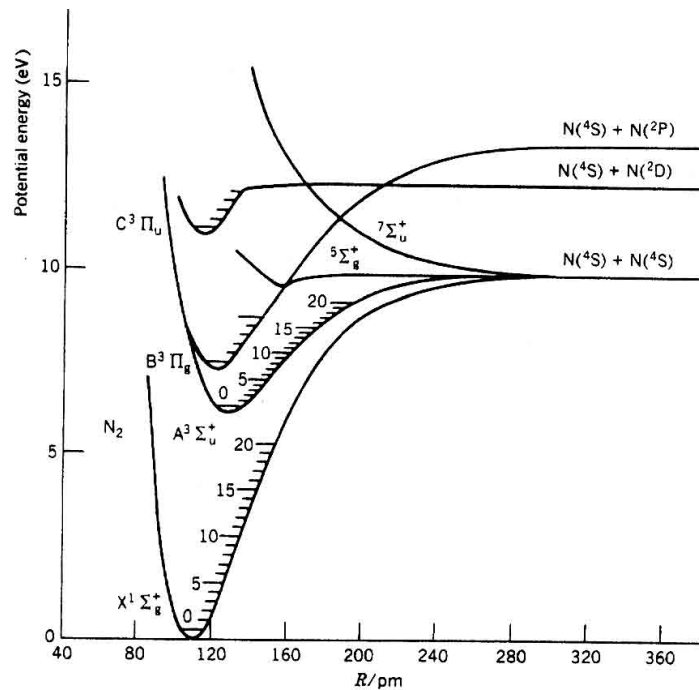
$\Sigma$  određuje multiplicitet,  $2S + 1$

Prelazi su dozvoljeni samo između stanja istog multipliciteta

4.  $\Delta\Omega = 0, \pm 1$

5. dozvoljen  $g \leftrightarrow u$ ,

nije dozvoljen  $g \leftrightarrow g$  i  $u \leftrightarrow u$



Slika 5. Dijagrami potencijalne energije elektronskih stanja N<sub>2</sub>.

Osnovno elektronsko stanje označava se sa X, a pobuđena stanja istog multipliciteta sa A, B, C,... u smeru porasta energije (Slika 5). Pobuđena stanja različitog multipliciteta obeležavaju se malim slovima a,b,c,...

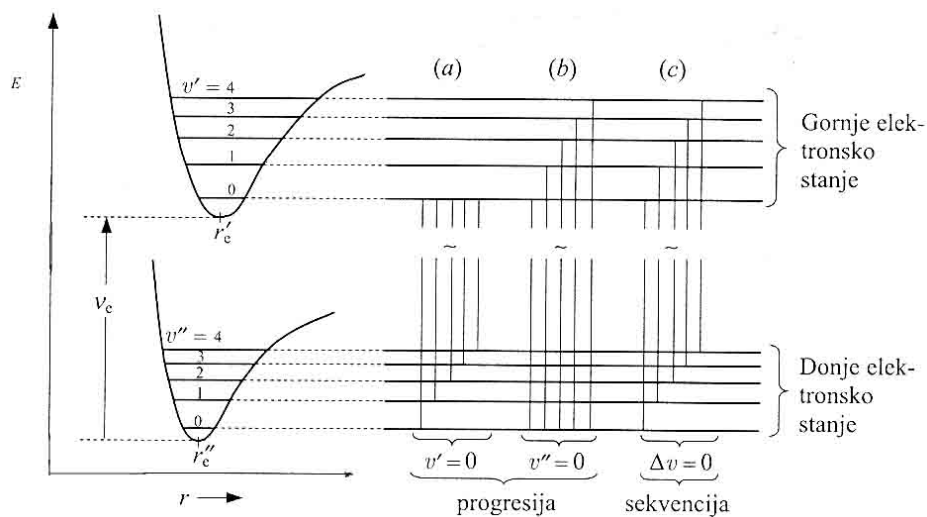
### Vibraciona struktura elektronskih prelaza

Određena je prelazima između vibracionih nivoa dva elektronska stanja  
Izorno pravilo je

$$\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Za razliku od izbornog pravila za prelaze u vibracionom i vibraciono-rotacionom spektru ovo pravilo dozvoljava  $\Delta v = 0$ , dakle dozvoljeni su prelazi između vibracionih nivoa sa istim  $v$ , jer oni sada pripadaju različitim elektronskim stanjima.

Posmatrajmo prelaze u emisiji  $v' \rightarrow v''$ .



**Slika 6.** Formiranje progresija i sekvencija traka.

Sa gornjeg nivoa  $v' = \text{const}$  mogući su prelazi na sve vibracione nivoe donjeg elektronskog stanja  $v''$ . Dobiveni niz traka je  $v''$  **progresija** (Slika 6)

Ako se prelazi vrše sa različitih vibracionih nivoa gornjeg elektronskog stanja na jedan isti vibracioni nivo donjeg elektronskog stanja,  $v'' = \text{const}$ , formirani niz traka je  $v'$  **progresija** (Slika 6)

Niz traka koji se naziva **sekvencija** obrazuje se prelazima između vibracionih nivoa gornjeg i donjeg elektronskog stanja sa promenom vibracionog kvantnog broja  $\Delta v = v' - v'' = \text{const}$  (Slika 6)

Analogno je objašnjenje za prelaze u apsorpciji, ali spektar u tom slučaju obično sadrži samo jednu  $v'$  progresiju, za  $v'' = 0$  (jer se većina molekula nalazi u najnižem vibracionom nivou osnovnog elektronskog stanja kao polaznom stanju u apsorpciji)

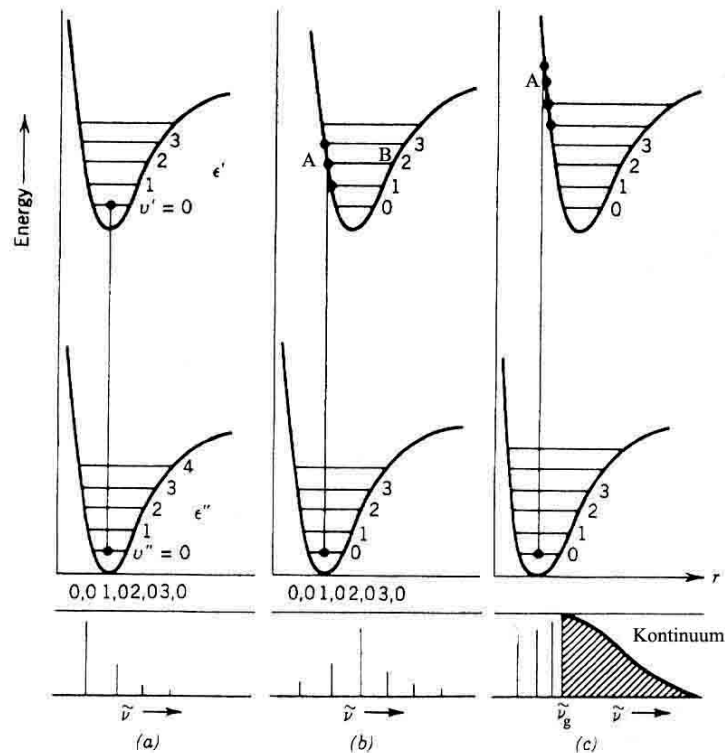
## Frank- Kondonov princip

**J. Franck** polazi od poluklasične slike da **oscilujuće jezgro provodi najviše vremena u povratnim tačkama tj. u neposrednoj blizini krive potencijalne energije.**

**Preskoci elektrona (elektronski prelazi) dešavaju se veoma brzo ( $10^{-15}$  s), mnogo brže od perioda oscilovanja atomskih jezgara ( $10^{-13}$  s), koja su mnogo veće mase i sporija u poređenju sa elektronima.** Stoga se pretpostavlja da su **položaji jezgara i njihove brzine efektivno nepromenjeni u toku elektronskog prelaza.** To dalje omogućava prikaz prelaza vertikalnom linijom od jedne do druge krive potencijalne energije.

**Prema Frank-Kondonovom principu, najintenzivniji vibracioni prelaz je iz osnovnog vibracionog stanja u vibraciono stanje koje se nalazi vertikalno iznad njega.** Prelazi na druge vibracione nivoe se takođe javljaju, ali sa nižim intenzitetom.

Ovim principom mogu se objasniti sledeća tri različita rasporeda intenziteta u progresijama (primer  $v'$  progresije u apsorpciji), Slika 7.



**Slika 7.** Frank-Kondonov princip

### Slučaj sa Slike 7.a)

Potencijalne krive gornjeg i donjeg elektronskog stanja imaju minimume na istom međujezgarskom rastojanju  $r$ . Elektronskim prelazom molekula prelazi iz minimuma donje krive, u kojem su jezgra stacionarna (zanemaruje se nulta energija) u minimum gornje krive, u kome su jezgra takođe stacionarna, po vertikalnoj liniji. To je najintenzivnija traka  $0 \rightarrow 0$

### Slučaj sa Slike 7 b) $r_e' > r_e''$

Molekul se prevodi vertikalnim "skokom" elektrona iz minimuma donjeg elektronskog nivoa u tačku A gornje krive, tj. u stanje  $v' = 2$  gornjeg elektronskog nivoa. Tačka A je povratna tačka



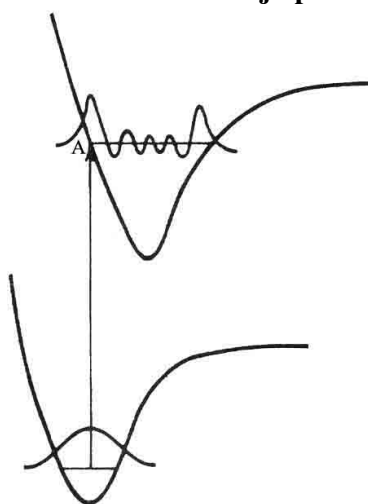
(**stacionarna**) za vibraciju A-B, u kojoj je kinetička energija  $T = 0$ . Dakle, jezgra imaju neposredno posle prelaza (u finalnom elektronskom stanju) isto međusobno rastojanje i brzinu, pa je, prema stanovištu Franka, traka za prikazani vertikalni prelaz  $0 \rightarrow 2$  najintenzivnija.

### Slučaj c) $r_e' \gg r_e''$

Molekul se prevodi u tačku A koja je iznad asimptote, odnosno energije disocijacije. Drugim rečima prevodi se u oblast kontinualnih energija. Mogući vertikalni prelazi nešto iznad i ispod tačke A objašnjavaju raspored intenziteta prikazan na Slici 7 c). Talasni broj  $\tilde{\nu}_g$  je takozvana **granica kontinuuma**, energija (u  $\text{cm}^{-1}$ ) potrebna da prouzrokuje disocijaciju molekula

Može se zapaziti da vibraciona struktura elektronskog prelaza zavisi od relativnih horizontalnih pozicija dveju krivih potencijalne energije (nižeg i višeg elektronskog stanja).

### Kondonova formulacija principa



**Slika 8.** Kvantno-mehanička verzija Frank-Kondonovog principa

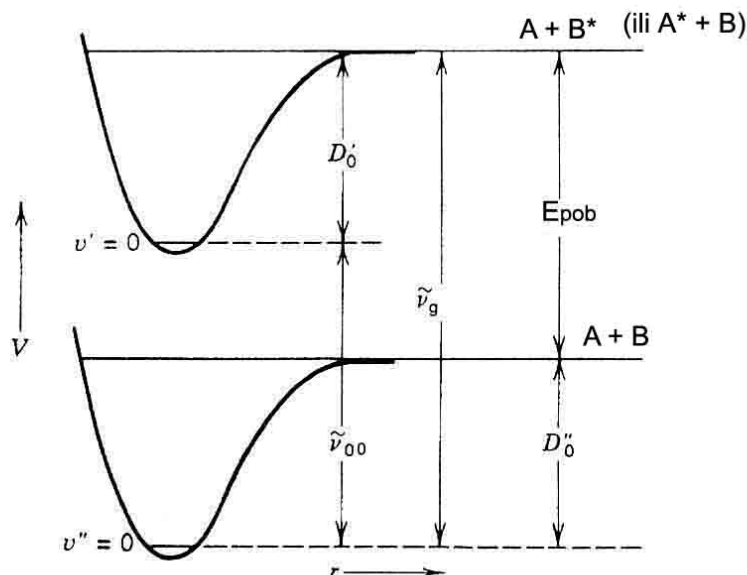
**Slika 8 b) odgovara slučaju sa Slike 7 b).** Prema Kondonovoj formulaciji principa, u elektronskom prelazu **preklapanje** osnovne vibracione talasne funkcije nižeg elektronskog stanja i različitih vibracionih talasnih funkcija gornjeg elektronskog stanja biće **najveće** za vibracioni gornji nivo čija je klasična povratna tačka (obeležena na Slici 8 sa A) na ravnotežnom položaju donjeg vibracionog stanja. Ili, drugim rečima, integral preklapanja je najveći za dve prikazane vibracione talasne funkcije donjeg i gornjeg elektronskog stanja.

Kondon je dao kvantnomehantičku formulaciju polazeći od činjenice da je **intenzitet prelaza srazmeran kvadratu momenta prelaza**, uz Born Openhajmerovu aproksimaciju (da elektronski moment prelaza ne zavisi od  $r_e$  pa se može smatrati konstantnim za sve vibronske prelaze datog elektronskog prelaza).

Zaključak je da su intenziteti u sistemu traka određeni kvadratom integrala prekrivanja vibracionih talasnih funkcija (Frank-Kondonovim integralom prekrivanja)

$$[\int \Psi_v' \Psi_v'' dr]^2$$

## Određivanje energija disocijacije iz elektronskih prelaza



**Slika 9.** Određivanje  $D_0'$  pobuđenog stanja i  $D_0''$  osnovnog stanja

Ukupna energija produkata disocijacije (atoma  $A^*$  i  $B$  ili  $A$  i  $B^*$ ) gornjeg elektronskog stanja veća je od energije produkata disocijacije donjeg elektronskog stanja za iznos **energije pobuđivanja jednog atoma, produkta disocijacije,  $E_{pob}$** .

$\tilde{\nu}_g$  **granica kontinuuma**, energija potrebna da prouzrokuje disocijaciju molekula

$$D_0'' = \tilde{\nu}_g - \frac{E_{pob}}{hc}$$

$$D_0' = \tilde{\nu}_g - \tilde{\nu}_{00}$$

$\tilde{\nu}_{00}$  **početak 0,0 trake**

$\tilde{\nu}_g$  i  $\tilde{\nu}_{00}$  su eksperimentalno merene veličine, a  $E_{pob}$  se može naći iz tablica.

### Lambert-Beer-ov zakon apsorpcije

Intenzitet zračenja, pri prolazu kroz homogenu sredinu debljine  $b$  slabi prema relaciji

$$I = I_0 e^{-kb} \quad \text{Lambertov zakon (empirijski 1760. g)}$$

**k-apsorpcioni koeficijent**, zavisi od  $\lambda$  i prirode apsorbujućeg sloja

$$I = I_0 e^{-abc} \quad \text{Beer (1852)}$$

**$\alpha$  apsorpcioni koeficijent**, zavisi od  $\lambda$  i prirode apsorbujuće vrste

$$\ln \frac{I}{I_0} = \ln T = -abc \quad \text{Lambert-Beer-ov zakon}$$

$$-\log (I/I_0) = -\log T = 0,43 abc = abc$$

$$A = \text{apsorbancija} = abc$$

**$\alpha$  =apsorptivnost**, konstanta za datu  $\lambda$  za svaku apsorbujuću vrstu  $\text{g}^{-1}\text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$   
 $c$  [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ] ili [ $\text{cm}^2/\text{mol}$ ]

Kada se koncentracija izrazi molaritetom,  $c_m$ , ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) konstanta proporcionalnosti je  
 $\epsilon$  = molarna apsorptivnost [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]

Tada je apsorbcija data izrazom:

$$A = \epsilon b c_m$$

Uslovi pod kojima važi Lambert- Berov zakon su

1. monohromatsko upadno zračenje, koje pada normalno na površinu apsorbujućeg sloja
2. homogena apsorbujuća sredina
3. ne suviše visok intenzitet upadnog zračenja
4. zanemarljive međumolekulske interakcije

## Elektronski spektri organskih jedinjenja

### Intenzitet apsorpcione trake

Intenzitet apsorpcione trake srazmeran je kvadratu momenta prelaza, koji je srazmeran *molarnoj apsorptivnosti*,  $\epsilon$ .

Intenzitet trake se određuje kao molarna apsorptivnost  $\epsilon$  na maksimumu apsorpcije, ili, preciznije, kao integral molarnih apsorptivnosti po svim talasnim dužinama unutar profila trake

$$\int \epsilon_{\nu} d\nu$$

### Hromofore

**Hromofore** su grupe atoma u molekulu koja su nosioci elektronskog prelaza u molekulu. One obično sadrže dvostruku ili trostruku vezu.

Ako su dve hromofore u molekulu međusobno razdvojene sa dve ili više jednostrukih veza nazivaju se **proste hromofore**. Svaka prosta hromofora apsorbuje **na određenoj talasnoj dužini** koja malo zavisi od ostatka molekula.


Na primer, molekuli  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $\text{ClHC}=\text{CHCl}$  imaju apsorpciju na približno istoj  $\lambda$ , karakterističnoj za hromoforu  $>\text{C}=\text{C}<$ .

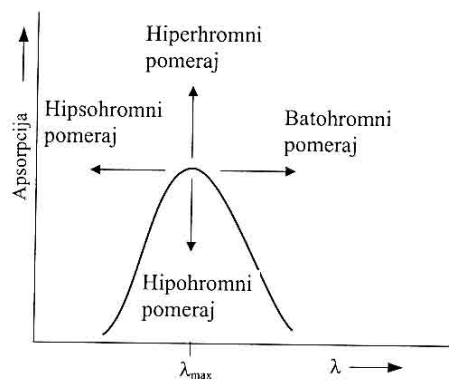
*Chromophorus* – nosilac boje, starogrčki.

Ako molekul sadrži *više različitih* prostih hromofora, spektar sadrži više apsorpcionih traka.

Ako molekul sadrži *više istih* prostih hromofora, tada se pojavljuje jedna traka (karakteristična za tu hromoforu), a **molarna apsorptivnost  $\epsilon$**  jednaka je **zbiru apsorptivnosti** pojedinačnih hromofora.

**Tabela 1.** Hromofore i primeri jedinjenja koja ih sadrže, talasne dužine maksimuma apsorpcije i vrednosti molarnih apsorptivnosti

Hromofora	Primer	$\lambda/\text{nm}$	$\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
$\text{>C-H}$	$\text{CH}_4$	$\sim 135$	
$\text{C}=\text{C}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\sim 174$	16000
$\text{>C=O}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	$\left\{ \begin{array}{l} \sim 190 \\ \sim 300 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{jaka} \\ \sim 10 \end{array} \right.$
$\text{-C}\equiv\text{C-}$	$\text{H-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_3$	$\sim 170$	2500
	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\left\{ \begin{array}{l} \sim 180 \\ \sim 200 \\ \sim 260 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 100\,000 \\ 6300 \\ 200 \end{array} \right.$
$\text{-N}=\text{N-}$	$\text{H}_3\text{C-N}=\text{N-CH}_3$	$\sim 350$	15
$\text{C}=\text{S}$	$\begin{array}{c} \text{S} \\    \\ \text{H}_3\text{C-O-CH}_3 \end{array}$	$\sim 460$	slaba



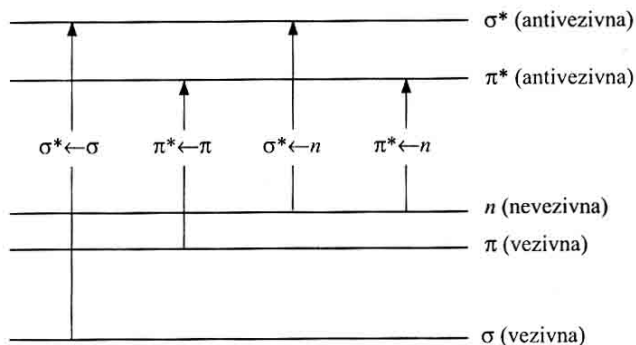
Slika 1.

### Složena hromofora (produžena)

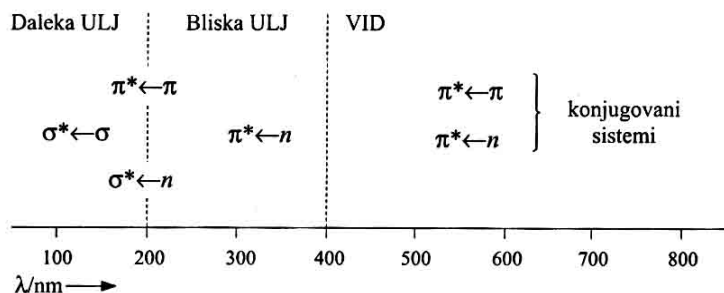
Kada su dve proste hromofore razdvojene međusobno jednom prostom vezom, odnosno konjugovane su, govorimo o **složenoj hromofori**. Tada **proste hromofore gube svoju individualnost** i apsorbuju *na većoj talasnoj dužini uz povećanje intenziteta trake*.

**Složena hromofora javlja se u polienima, kod kojih se dvostruka i prosta veza neprestano smenjuju, dve dvostruke su razdvojene jednom prostom vezom, na primer  $>C=C-C=C<$ .**

### Vrste elektronskih prelaza kod organskih jedinjenja



Slika 2.



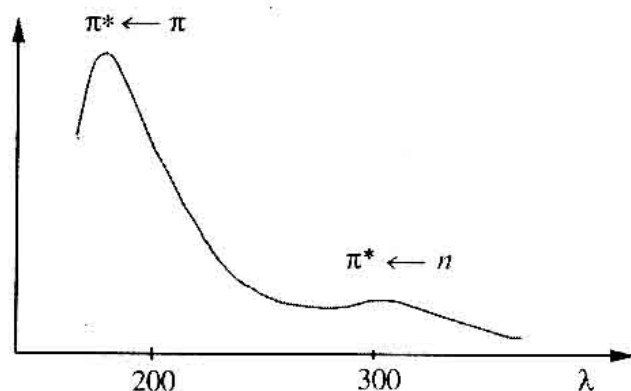
Slika 3.

$\sigma^* \leftarrow \sigma$  **prelazi** se javljaju kod zasićenih ugljovodonika

$\sigma^* \leftarrow n$  **prelazi** kod organskih jedinjenja koji imaju atome sa slobodnim elektronskim parom (N, O, S) kao što su amini, etri, alkoholi

$\pi^* \leftarrow \pi$  kod nezasićenih ugljovodonika (alkena, alkina) i drugih sistema koji sadrže  $\pi$  elektronski sistem

$\pi^* \leftarrow n$  kod nezasićenih jedinjenja koja sadrže i atome sa slobodnim elektronskim parom (N, O, S).



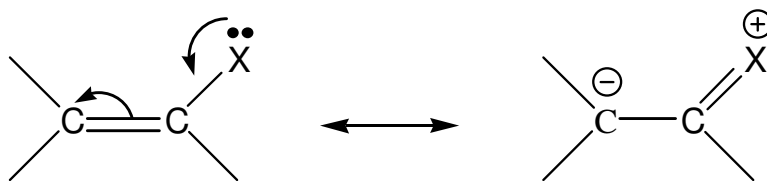
Slika 4. Aporpcione trake karbonilnih jedinjenja

#### Uticaj supstituenata na položaj $\pi^* \leftarrow \pi$ i $\pi^* \leftarrow n$ prelaza

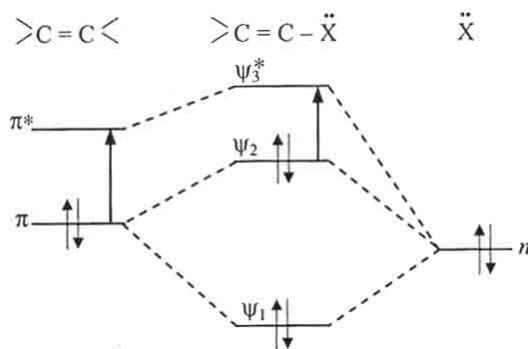
##### $\pi^* \leftarrow \pi$ prelaz

**Etenska hromofora** –supstitucija jednog H atoma atomom (ili atomskom grupom) koji sadrži slobodan elektronski par (halogen X,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ) vodi batohromnom pomeranju trake  $\pi^* \leftarrow \pi$  prelaza nesupstituisanog etena.

Objašnjenje: pomeraj je posledica rezonantnog efekta koji nastaje **migracijom slobodnog elektronskog para sa halogena u  $\pi$  elektronski sistem dvostruke veze etena** i stvaranja rezonantnih struktura, slika 5. Pri tome se kombinuje jedna nevezivna  $n$  orbitala slobodnog elektronskog para sa jednom  $\pi$  i jednom  $\pi^*$  orbitalom  $\text{C}=\text{C}$  veze i nastaju **tri nove  $\pi$  orbitale** ( $\Psi_1$ ,  $\Psi_2$  i  $\Psi_3^*$ ) od kojih su dve vezivne a jedna antivezivna (vidi Sliku 6.) Energetska razlika između novih  $\Psi_2$  i  $\Psi_3^*$  orbitala je manja u odnosu na energijsku razliku između  $\pi$  i  $\pi^*$  orbitala u etenskoj hromofori, i to objašnjava navedeni batohromni pomeraj.



Slika 5. Migracija slobodnog elektronskog para sa halogena u  $\pi$  elektronski sistem dvostruke veze etena.



**Slika 6.** Promena relativnog rasporeda nivoa orbitala usled interakcije  $\pi$  sistema etena sa slobodnim elektronskim parom supstituenta.

Veličina batohromnog pomeranja  $\pi^* \leftarrow \pi$  prelaza za neke supstituente (u nm)

-Cl	-CH <sub>3</sub>	-OH	-NH <sub>2</sub>
5	5	30	40

$\pi^* \leftarrow n$  prelaz

C=O grupa

Vezivanje grupa koje sadrže slobodan elektronski par (auksohroma) za C=O grupu dovodi do **hipsohromnog pomeranja  $\pi^* \leftarrow n$  prelaza i slabog batohromnog pomeranja  $\pi^* \leftarrow \pi$  prelaza ove grupe**

Objašnjenje: auksohrome deluju kao **donori elektrona**  $\pi$  sistemu C=O grupe i **povećavaju energiju svih  $\pi$  orbitala, ali ne i energiju n orbitala.**

### Uticaj konjugacije na položaj $\pi^* \leftarrow \pi$ i $\pi^* \leftarrow n$ prelaza

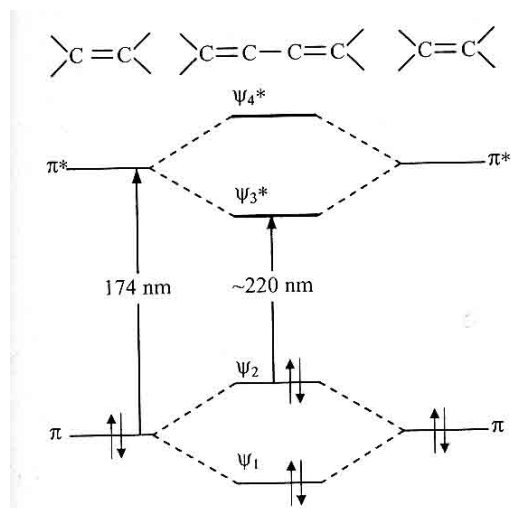
#### a) Linearni konjugovani sistemi-polieni

**Batohromno pomeranje** položaja maksimuma apsorpcije izolovane C=C hromofore i povećanje njenog intenziteta -**hiperhromni efekat, sa produženjem konjugacije**

#### Butadien

Batohromni pomeraj  $\lambda_{\max}$  sa 174 nm u etenskoj hromofori na ~ 220 nm u butadienu.

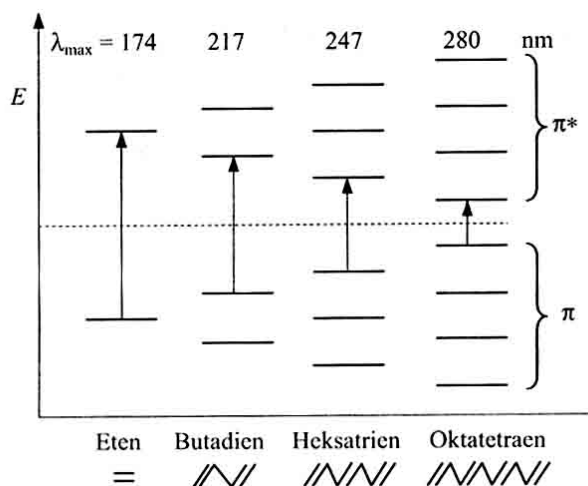
Hiperhromni pomeraj  $\epsilon$  sa 15000 u etenu na 22000 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> u butadienu.



**Slika 7.** Uticaj konjugacije (formiranja butadiena) na  $\pi^* \leftarrow \pi$  prelaz etenske hromofore.

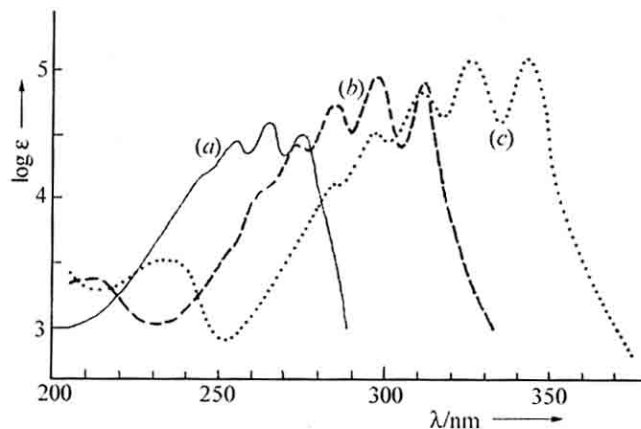
Smanjuje se energijska razlika između najviše popunjene, vezivne orbitale  $\Psi_2$  i najniže nepopunjene, antivezivne orbitale  $\Psi_3^*$  u butadienu u odnosu na energijsku razliku između  $\pi$  i  $\pi^*$  orbitala izolovane etenske hromofore, slika 7.

Sa daljim povećanjem broja dvogubih veza u konjugovanom lancu, povećava se broj  $\Psi$  orbitala i sve više smanjuje energijska razlika između najviše popunjene i najniže nepopunjene orbitale, i zapaža se dalji batohromni pomeraj (Slika 8).



**Slika 8.** Smanjenje energijske razlike između najviše vezivne i najniže antivezivne orbitale u seriji poliena, sa povećanjem dužine lanca.

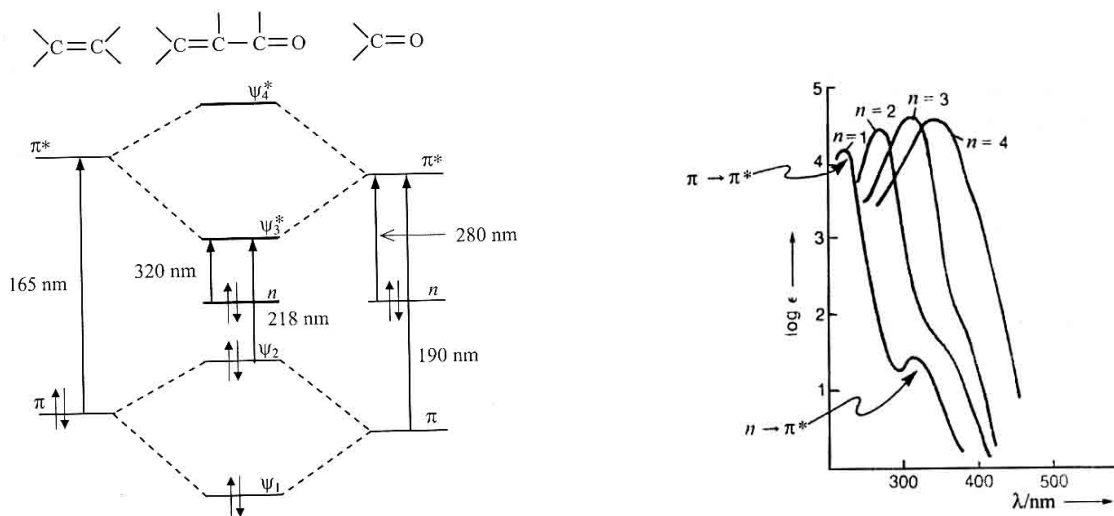




**Slika 9.** ApSORPCIONI SPECTAR dimetilpoliiena  $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}_3$   
 a)  $n = 3$ , b)  $n=4$ , c)  $n = 5$

### b) Konjugovana karbonilna jedinjenja

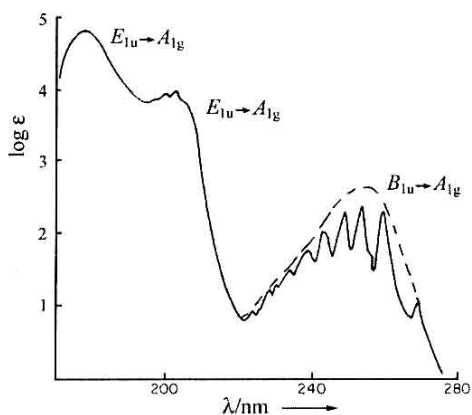
Vezivanje  $>\text{C}=\text{O}$  grupe za  $>\text{C}=\text{C}<$  izolovanu hromoforu vodi **batohromnom** i **hiperhromnom** efektu na trakama  $\pi^* \leftarrow \pi$  i  $\pi^* \leftarrow n$  prelaza, pri čemu je batohromni pomeraj  $\pi^* \leftarrow \pi$  prelaza veći od batohromnog pomeranja  $\pi^* \leftarrow n$  prelaza, jer se **energija n orbitala pri konjugaciji ne menja**.



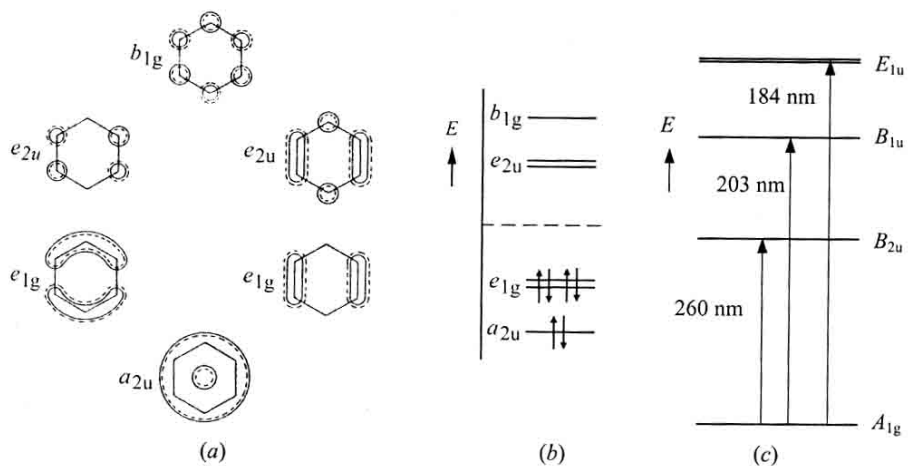
**Slika 10.** a) MO dijagram nivoa konjugovane  $\text{C}=\text{O}$  hromofore i etenske hromofore  
 b) Batohromno pomeranje traka polienskih aldehida  $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHO}$  sa produženjem konjugacije (tj. sa porastom broja  $n$  konjugovanih etenskih hromofora)

### c) Aromatična jedinjenja

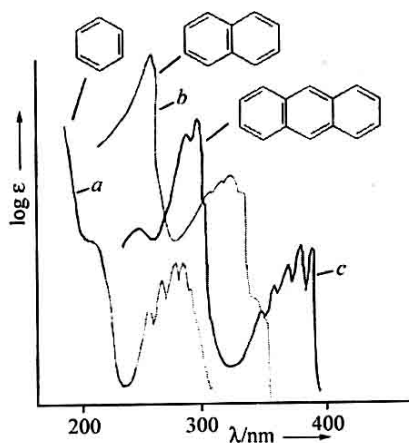
#### Benzen



Slika 11. a) Apsorpcioni spektar benzena



Slika 12. a) Molekulske orbitale benzena b) relativan raspored njihovih nivoa c) energijski nivoi elektronskih stanja benzena koja nastaju iz osnovne i prve pobuđene konfiguracije i prelazi



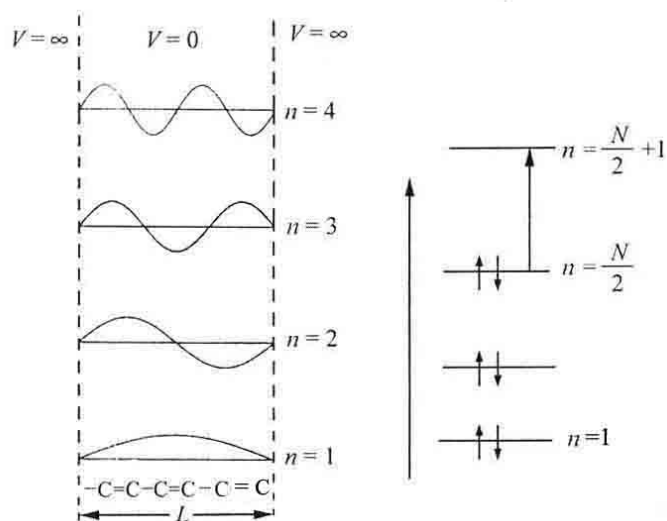
Sl. 13. Apsorpcioni spektri a) benzena b) naftalena i c) antracena, batohromni pomeraj sa porastom broja prstenova.

## Korelacija dužine $\pi$ elektronskog konjugovanog sistema i $\lambda_{\max}$

### Slobodnoelektronski model- jednodimenziona potencijalna jama

Pretpostavka:  $\pi$  elektroni se kreću slobodno po dužini konjugovanog sistema (lanca)  $L$ , u okviru koga je njihova potencijalna energija konstantna, a izvan konjugovanog sistema je beskonačno velika, slika 14.

Kretanje čestice u jednodimenzionoj potencijalnoj jami



Sl. 14.

$N$  = broj  $\pi$  elektrona  
 $d_o$  = dužina C–C veze

$$L = N d_o$$

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

Dužina jame  $a$  obeležena je sada sa  $L$ , a  $m$  je masa elektrona

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} = \frac{n^2 h^2}{8mN^2 d_o^2} \quad (1)$$

Energijska razlika koja odgovara prelazu sa nivoa  $n = N/2$  na nivo sa  $n = N/2 + 1$  je

$$\Delta E = E_{(N/2)+1} - E_{N/2} = \frac{(\frac{N}{2}+1)^2 h^2}{8mN^2 d_o^2} - \frac{(\frac{N}{2})^2 h^2}{8mN^2 d_o^2} = \frac{(N+1)h^2}{8mN^2 d_o^2} \quad (2)$$

Iz poslednjeg izraza može se izraziti  $\lambda_{\max}$ :

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8mN^2d_0^2c}{(N+1)h} \quad (3)$$

Posle uvođenja brojnih vrednosti konstanti, kada se za dužinu C–C veze uzme  $d_0 = 0,140 \text{ nm}$  dobija se

$$\lambda_{\max} = 64,7 \frac{N^2}{(N+1)} \text{ nm} \quad (4)$$

### Zadatak

1. Neki polien ima apsorpciju u vidljivoj oblasti spektra, sa  $\lambda_{\max} = 324 \text{ nm}$ . Koliki broj dvostrukih veza ima ovo jedinjenje?

### Rešenje

Na osnovu relacije (4)

$$324 \text{ nm} = 64,7 \frac{N^2}{(N+1)}$$

$$N = 6$$

Dati polien ima 3 dvostruke veze.

## **Elektronski spektri neorganskih jedinjenja**

### ***d-d prelazi***

U slobodnim atomima elemenata (treće i viših perioda) **d orbitale** su degenerisane (3d, 4d, 5d,...). Pet d orbitala mogu primiti 10 elektrona.

Elementi **treće periode** u kojima se popunjavaju **3d orbitale** čine **prvu prelaznu seriju**, elementi **četvrte periode** u kojima se popunjavaju **4d orbitale** čine **drugu prelaznu seriju**, a elementi **pete periode** u kojima se popunjavaju **5d orbitale** čine **treću prelaznu seriju**.

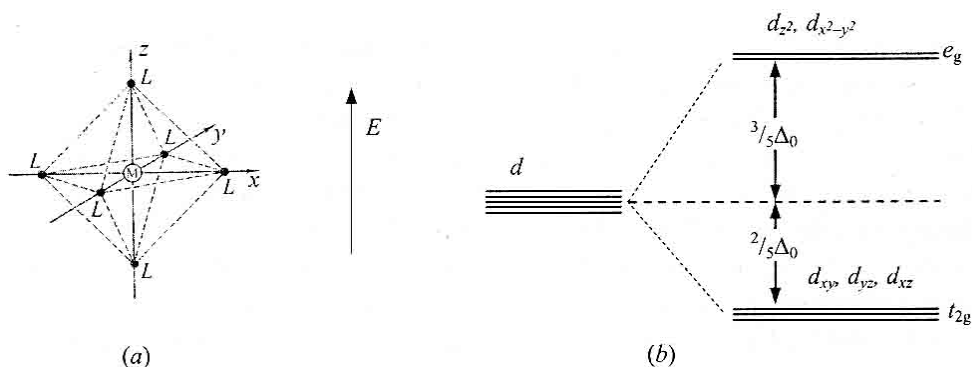
Ovi elementi lako grade **kompleksna jedinjenja**, tzv. **d-metal komplekse**.

Joni prelaznih metala u rastvoru postoje u vidu **kompleksnih jona**, koji se sastoje od centralnog jona metala i koordiniranih liganada ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SCN}^-$ ,...). Polje oko centralnog jona je ligandno polje koje više nije sferično. Stoga d orbitale više nisu degenerisane, već nastaje **cepanje** nivoa d orbitala koje zavisi od geometrije odnosno **simetrije ligandnog polja**. **Što je polje niže simetrije, broj nastalih nivoa je veći.**

**U okviru svake koordinacije veličina cepanja zavisi u manjoj meri od prirode centralnog jona i njegovog naelektrisanja, a mnogo više od prirode liganda ( $\pi$ -donori,  $\text{Cl}^-$  i  $\pi$ -akceptori,  $\text{CN}^-$ )**

Tako je npr. energija cepanja u oktaedarskom kompleksu  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  manja od energije cepanja u oktaedarskom kompleksu  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

**Primer: oktaedarski kompleks,  $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ , slika 15.**



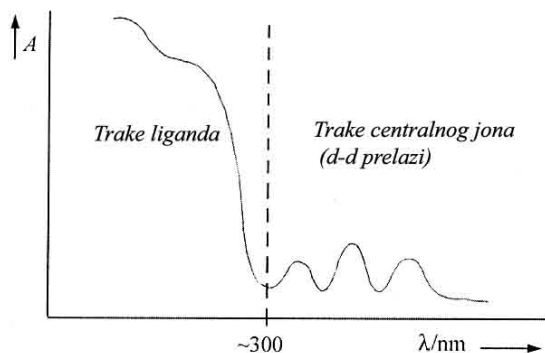
**Slika 15.** a) Oktaedarski kompleks, b) cepanje nivoa d orbitala jona metala u polju oktaedarske simetrije na dva seta, trostruko degenerisani set  $t_{2g}$  i dvostruko degenerisani set,  $e_g$ ; cepanje nivoa nije simetrično.

$\Delta_0$  = energija cepanja, gde o označava oktaedar

**d-d prelazi** nastaju prelazima između d nivoa centralnog jona u kompleksu

Prelazi između dva seta orbitala javljaju se u vidljivoj (VID) oblasti i odgovorni su za boju velikog broja kompleksa prelaznih metala

**dd prelazi kod oktaedarskog kompleksa su simetrijski zabranjeni ( $g \leftarrow g$  je zabranjen).** Međutim, zabranjeni prelaz postaje dopušten kada centar simetrije (inverzije) nestaje usled **asimetrične vibracije molekula**. Ovakvi prelazi zovu se **vibronski prelazi**.



**Slika 16.** Elektronski apsorpcioni spektar kompleksa prelaznog metala

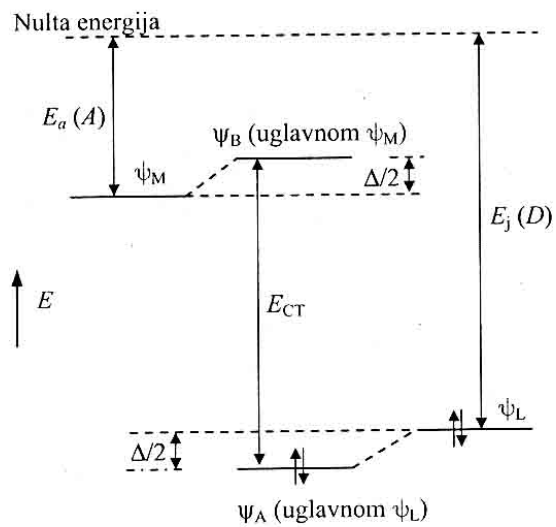
**Prelazi sa prenosom naelektrisanja**

Kod nekih jedinjenja ( $\text{MnO}_4^-$  jon, ljubičast) obojenost se pripisuje drugoj vrsti prelaza kod kojih se **elektron prenosi sa liganda u d orbitale centralnog jona (LMCT)** Moguć je i obrnuti transfer, **sa metala na ligand (MLCT)**.

Objašnjenje na primeru  $\text{MnO}_4^-$  jona

Interakcija (preklapanje) popunjene orbitale atoma **kiseonika (liganda, donora  $e^-$ )  $\Psi_L$**  i prazne orbitale **metala (akceptora)  $\Psi_M$**  je slaba, pa se formiraju dve orbitale kompleksa  $\text{MnO}_4^-$  od kojih je jedna,  $\Psi_A$ , uglavnom sastavljena od kiseonikove orbitale  $\Psi_L$ , a druga,  $\Psi_B$ , uglavnom od orbitale

metala  $\Psi_M$  (Slika 17). Apsorpcijom fotona vrši se prelaz iz popunjene molekulske orbitale  $\Psi_A$  u praznu  $\Psi_B$  orbitalu, to je ligand-metal prelaz sa prenosom naelektrisanja (LMCT)



**Slika 17.** MO dijagram prelaza sa prenosom naelektrisanja (LMCT prelaza)